



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Institut für Chemische Technologie

## **Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf**

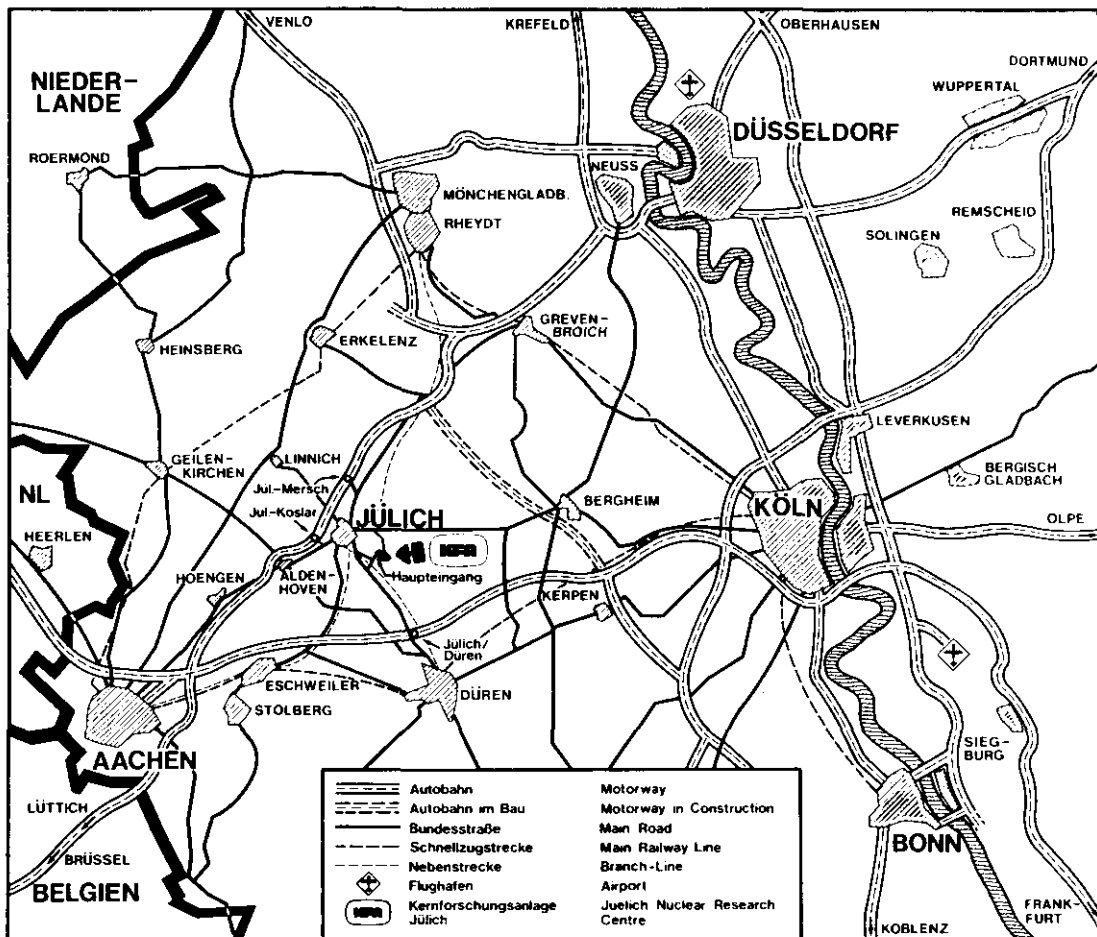
**Eine bewertende Literaturstudie zum Stande von  
Wissenschaft und Technik**

**Teil 1**

**von**

**E. Merz**

**Jül - Spez - 85  
August 1980  
ISSN 0343-7639**



Als Manuskript gedruckt

## Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 85

Institut für Chemische Technologie Jül - Spez - 85

Zu beziehen durch : ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)  
 Telefon: 024 61/611 · Telex: 833 556 kfa d

# **Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf**

**Eine bewertende Literaturstudie zum Stande von  
Wissenschaft und Technik**

**Teil 1**

**von**

**E. Merz**

## VORWORT

Der vorliegende Teil I dieses Berichtes gehört zu einem aus zwei Teilen bestehenden Gesamtbericht

"Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf", wovon Teil II voraussichtlich Anfang 1981 erscheinen wird. Er soll dazu dienen, den heutigen Wissensstand auf diesem Gebiet in zusammenfassender und bewertender Weise zu dokumentieren. In Anbetracht des derzeit weltweit zu beobachtenden Desinteresses an einer raschen technologischen Realisierung dieses Brennstoffkreislaufes, erscheint ein solches Vorhaben sinnvoll und notwendig.

Aus technischen Gründen erscheint eine Herausgabe in zwei Teilen zweckmäßig. Der zweite Teil wird die Kapitel

- 3 Chemie und Verfahrenstechnik des Head-Ends
- 4 Chemie und Verfahrenstechnik der Solvent-Extraktion
- 5 Chemie und Verfahrenstechnik des Tail-Ends

umfassen und eine detaillierte Beschreibung zum Stande von Wissenschaft und Technik vermitteln. Schließlich wird in einem Abschlußkapitel 6 versucht, die im Thoriumbrennstoffkreislauf noch zu lösenden Probleme zu identifizieren und aufzulisten. Dabei wird auch auf die Möglichkeit des Einsatzes einer LWR-PUREX-Wiederaufarbeitungsanlage für die Verarbeitung thoriumhaltiger Brennelemente eingegangen.

# INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1	ENTWICKLUNGSGESCHICHTE	1
1.1	Bedeutung des Thoriumbrennstoffkreislaufs	1
1.1.1	Einleitung	1
1.1.2	Kernphysikalische Gesichtspunkte des Thoriumeinsatzes	4
1.1.3	Umweltgesichtspunkte	6
1.1.3.1	Aufbau von Transuranelementen	6
1.1.3.2	Radioaktiver Abfall im Brenn- stoffkreislauf	8
1.1.4	Reaktorsysteme	14
1.1.5	Brennelementtypen	16
1.2	Praktische Erfahrungen in der Wiederauf- arbeitung	27
1.2.1	Einleitung	27
1.2.2	Head-End-Verfahren	28
1.2.2.1	Entfernung der Brennelement- umhüllungen	29
1.2.2.2	Behandlung graphithaltiger HTR-Brennelemente	31
1.2.2.3	Auflösung thoriumhaltiger Brenn- u. Brutstoffe	36
1.2.2.4	Behandlung der anfallenden Abgase	38
1.2.2.5	Speiselösungseinstellung	40
1.2.3	Prozeßchemie	41
1.2.3.1	Wahl des Extraktionssystems	46
1.2.3.2	Der THOREX-Prozeß	50
1.2.3.3	Chemische und strahlen- chemische Stabilität des Extraktionsmittels	56
1.2.4	Feinreinigung der Produktströme	58

	Seite
1.3 Nichtwässerige Wiederaufarbeitungsverfahren	83
1.3.1 Aufarbeitung durch Halogenidverflüchtigungsverfahren	84
1.3.2 Aufarbeitung unter Einsatz pyrochemischer Verfahren	89
1.4 Alternative Entsorgung im Thoriumbrennstoffkreislauf	104
2 GESICHTSPUNKTE DER PROLIFERATION UND DES SPALTSTOFFMISSBRAUCHS BEIM THORIUMEINSATZ	111
2.1 Ressourcenschonung	111
2.2 Grundsätzliches zur Proliferationsfrage	113
2.3 Bewertungshilfen	114
2.4 Minimierung des Proliferationsrisikos	115
2.5 Die Proliferationsresistenz des Thoriumkreislaufes	117
2.5.1 Wegwerfzyklus ohne Wiederaufarbeitung	118
2.5.2 Geschlossener Brennstoffkreislauf mit Wiederaufarbeitung	119
2.6 Spaltstoffflußkontrolle	121
2.7 Schlußfolgerungen	122

## 1 ENTWICKLUNGSGESCHICHTE

### 1.1 Bedeutung des Thoriumbrennstoffkreislaufes

#### 1.1.1 Einleitung

Der Frage, ob Thorium ein wirtschaftlich interessanter Rohstoff für die Kernenergiegewinnung ist, wurde in der Vergangenheit viel Zeit und Aufwand gewidmet. Sie ist bis heute noch nicht eindeutig beantwortet. Während die Verfechter des Thoriumeinsatzes beachtliche Vorteile für den Thoriumbrennstoffkreislauf aufzeigen, hört man von anderer Seite Argumente, die diese Vorzüge zwar nicht grundsätzlich und in allen Punkten in Frage stellen, die jedoch die Dinge stark relativieren [1 - 3].

Die heutige Kernenergienutzung stützt sich weitgehend auf den Einsatz des im Natururan zu rund 0,7 % vorkommenden Isotops mit der Masse 235 ab. Zur Vermehrung dieses einzigen natürlich verfügbaren und direkt in thermischen Reaktorsystemen spaltbaren Nuklids bieten sich zwei in der Natur in großen Mengen vorkommende Isotope an: U-238 und Th-232. Sie lassen sich in großem Stil durch die bekannten Brutreaktionen in spaltbaren Reaktorbrennstoff umwandeln. Die Transmutationsketten zeigen eine große Ähnlichkeit, wie die folgende Abbildung 1 zeigt. Nach dem Einfang eines Neutrons führen zwei nachfolgende Betazerfälle zu den erwünschten Spaltstoffen Uran-233 bzw. Plutonium-239. Auch die an diesen Isotopen weiter ablaufenden Folgereaktionen mit Reaktorneutronen weisen Parallelen auf.

Die bekannten Reserven an Uran liegen heute zwar deutlich über denjenigen des Thoriums. Trotzdem steht aufgrund geochemischer Gesetzmäßigkeiten fest, daß die Thoriumvorkommen dieser Erde mindestens das Doppelte von Uran betragen müssen. Der Grund für dieses Mißverhältnis liegt in dem weit geringeren Bemühen um eine umfassende Thoriumprospektion und -exploration [4].

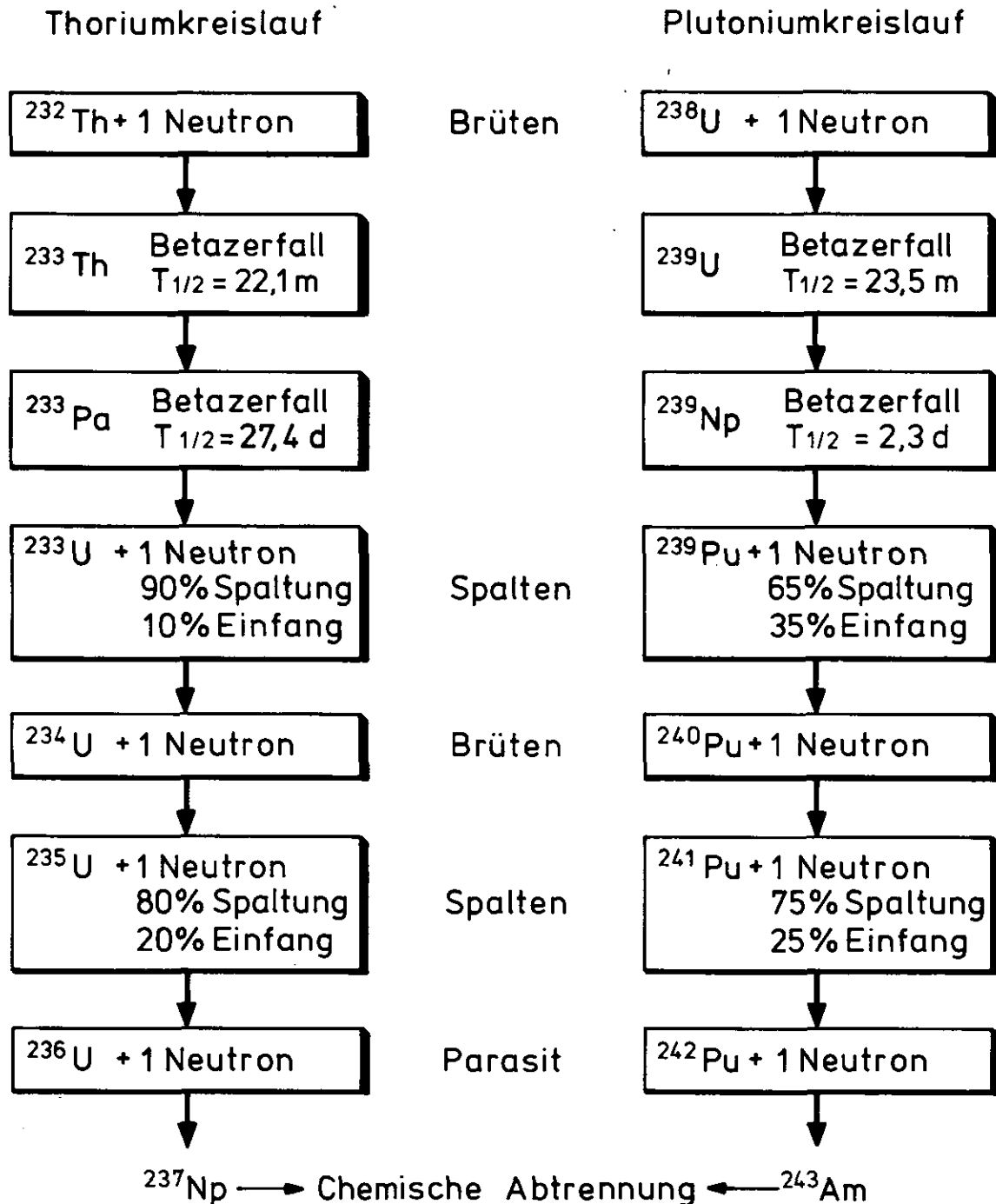


Abb. 1: Isotopenaufbau im  $^{232}\text{Th}$ - und im  $^{238}\text{U}$ -System

Gegenüber dem natürlich vorkommenden Uran, das ein Gemisch aus Brenn- und Brutstoff ist, weist das aus dem Reinisotop  $^{232}\text{Th}$  bestehende Element Thorium einen grundsätzlichen Nachteil auf, indem sich mit ihm allein nicht ohne weiteres eine Brennstoffversorgung aufbauen läßt. Man benötigt zuvor entweder eine Isotopen-



anreicherungskapazität zur Gewinnung von angereichertem  $^{235}\text{U}$ -Spaltstoff oder aber eine funktionierende U/Pu-Kreislauftechnologie, aus der  $^{239}\text{Pu}$  als geeigneter Startbrennstoff abgezweigt werden kann.

Thorium als Brutstoff ist vor allem für den Einsatz in gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren (HTR) vorgeschlagen worden, da dieser Reaktortyp eine besonders wirtschaftliche Betriebsweise bei Anwendung des Th- $^{233}\text{U}$ -Brennstoffkreislaufes verspricht [5, 6]. Die anfänglich guten Erfolgsaussichten für eine baldige Markteinführung haben sich jedoch zerschlagen. Die Ursache dafür liegt nun aber keinesfalls im Brennstoffkreislauf begründet, sie stellt sich vielmehr als ein grundsätzliches Problem dar. Die Frage lautet: Besteht neben den heute marktbeherrschenden Wasserreakortypen (LWR's und SWR's) sowie den weltweit in Entwicklung befindlichen Schnellbrütern (SBR's) überhaupt noch ein Bedarf an einem zusätzlichen Reaktorsystem?

Diese Frage ist in der Vergangenheit mit viel Aufwand und teilweise großer Leidenschaft diskutiert worden. Unbestritten sind die Vorteile des höheren Temperaturniveaus des verwendeten Kühlmediums Helium für die Umsetzung in Arbeitsleistung, sei es durch einen höheren thermischen Wirkungsgrad bei der Elektrizitätserzeugung oder noch besser beim Einsatz als Prozeßwärme. Es sieht so aus, als könnte nur letzteres dem HTR eine echte Marktchance verschaffen, allerdings erst zu einem späteren Einsatzzeitpunkt [7]. Selbst der Fall eines weit verbreiteten Einsatzes von HTR's für Prozeßwärmeanwendungen erfordert nicht zwangsläufig den Thoriumkreislauf. Hochtemperaturreaktoren lassen sich ebenso gut, wenn auch mit etwas schlechterer Wirtschaftlichkeit, mit einem sog. niedrig angereicherten Uranzyklus betreiben [8]. Man erspart sich aber andererseits die Entwicklung einer völlig eigenen Brennstoffkreislauftechnologie, da man zu einem erheblichen Teil auf den Uran-Plutonium-Kreislauf zurückgreifen kann. Um der Bedeutung eines Thorium Einsatzes auf die Spur zu kommen, muß man die lange Zeit als unverrückbare Einheit betrachtete Verbindung, Hochtemperaturreaktor und Thoriumkreislauf, aufgeben und eine wertneutrale Analyse losgelöst von einem ganz bestimmten Reaktortyp durchführen.

### 1.1.2 Kernphysikalische Gesichtspunkte des Thorium Einsatzes

Bei der Suche nach einer Antwort auf die Frage der Nützlichkeit eines Thorium Einsatzes spielt der Vergleich der beiden Brutketten eine wichtige Rolle. Wie bereits dargelegt (siehe Abb. 1), führen vergleichbare Kernreaktionen zu den nutzbaren Spaltisotopen.

Aus reaktorphysikalischer Sicht hängt das Potential als geeigneter Brutstoff weniger von den Brutisotopen selbst als vielmehr von denjenigen der Nachfolge-Isotope und zu einem geringen Prozentsatz auch von den Übergangs- (Zerfalls-) Zeiten ab. Diese sog. sekundären Eigenschaften beeinflussen bzw. bestimmen letztlich ihren wirklichen Nutzwert bei einer ganz bestimmten Reaktorbrennstoffkreislaufstrategie.

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Bewertung ist die Neutronenausbeute. Wie Abbildung 2 veranschaulicht, weisen die drei für einen praktischen Einsatz in Frage kommenden Isotope  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$  etwas unterschiedliche Neutronenausbeuten bei der Spaltung auf, die abhängig von der Neutronenenergie sind. Im schnellen Bereich produziert  $^{239}\text{Pu}$  am meisten Neutronen pro Spaltung und eignet sich deshalb am besten für den Einsatz in Schnellen Brutreaktoren. Hingegen schneidet  $^{233}\text{U}$  im thermischen Bereich am besten ab [9].

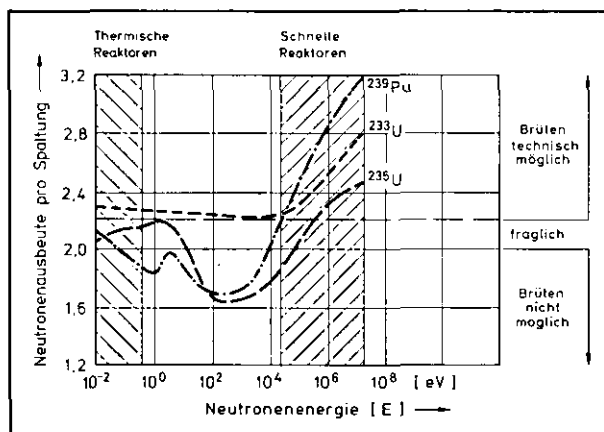


Abb. 2: Neutronenausbeute pro Spaltung als Funktion der Neutronenenergie für  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$

Nun ist mit diesen Vergleichszahlen allein noch keine endgültige Bewertung möglich. Ein besseres Bild erhält man durch die Angabe und den Vergleich der sog. Konversions- oder Brutraten:

$$R_K = \frac{\text{Einfang in Brutisotopen} - \text{Absorption in } {}^{233}\text{Pa} + {}^{239}\text{Np}}{\text{Absorption in Spaltisotopen}},$$

oder anders ausgedrückt:

$$R_K = \eta \cdot \epsilon' - 1 - \text{Neutronenverluste},$$

wobei bedeuten:

$$\eta = \frac{\nu}{1 + \alpha} = \text{Neutronen gebildet pro Neutron eingefangen}$$

$\nu$  = Neutron gebildet pro Spaltung

$\alpha$  = Verhältnis von Einfang zu Spaltung

$\epsilon'$  = Verhältnis der Gesamtsplattungen zu schnellen Splattungen =  
schneller Spaltfaktor

In einem schnellen Neutronenspektrum sind die  $\alpha$ -Werte für  ${}^{233}\text{U}$  und  ${}^{239}\text{Pu}$  etwa gleich groß. Trotzdem ergibt sich für den U-Pu-Kreislauf insgesamt durch einen höheren  $\nu$ -Wert für  ${}^{239}\text{Pu}$  sowie einen höheren  $\epsilon'$ -Wert für  ${}^{238}\text{U}$  eine etwas bessere Neutronenökonomie, die hier zu geringfügig höheren Konversionsraten führt.

In thermischen Reaktoren hängt die erzielbare Konversionsrate zu einem gewissen Teil von der Wahl des Moderators ab. Die besten Ergebnisse in einem  ${}^{233}\text{U}$ -System erzielt man mit Beryllium gefolgt von Schwerem Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ), Graphit (C) und schließlich Leichtem Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Nähere Einzelheiten zu diesem Thema sind in [10] zu finden.

Der Einfluß von  ${}^{233}\text{Pa}$  als Neutronengift ist in einem schnellen System geringer als in einem thermischen. Trotzdem ist im gesamten gesehen - wie bereits erwähnt - der U-Pu-Brennstoffkreislauf für einen Schnellen Brüter vorteilhafter. Ein Thorium Einsatz ist aber durchaus möglich, vor allem bei Verwendung von Thoriummetall. Die erzielbare Brutrate fällt allerdings von ungefähr 1,35 auf 1,16 - 1,26 [11]. Geringe Vorteile verspricht die Verwendung von Thorium im Hinblick auf die Verbesserung der inhärenten Sicherheit des Reaktorsystems, in dem nämlich der Natrium-Void-Koeffizient, nicht zuletzt auch wegen des insgesamt kleineren Kerninventars, ganz schwach negativ und nicht positiv, wie im Falle eines großen  ${}^{239}\text{Pu}/{}^{238}\text{U}$ -Reaktorcores, ist [12].

### 1.1.3 Umweltgesichtspunkte

Dieser Frage muß heutzutage ganz besondere Beachtung geschenkt werden, da Umwelt- und Abfallprobleme in unserer technisierten Welt mehr und mehr den Ausdruck tiefer Verdrossenheit allen weiteren technischen Fortschritts widerspiegeln.

Zwei Problemkreise sind von besonderer Bedeutung:

1. der Aufbau langlebiger  $\alpha$ -instabiler Transuranelemente und
2. der Anfall und die sichere Beseitigung radioaktiver Abfallstoffe in allen Stationen des Brennstoffkreislaufs.

#### 1.1.3.1 Aufbau von Transuranelementen

Im Neutronenfeld jedes Kernreaktors laufen nicht nur Kernspaltungsreaktionen, sondern gleichzeitig noch eine ganze Reihe von Neutroneneinfangreaktionen ab. Zu einem großen Teil führen diese Neutronenreaktionen zu den gewünschten Produkten wie  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{233}\text{U}$ , teilweise entstehen jedoch Nuklide, die den gesamten Brennstoffkreislauf ungünstig beeinflussen. Die beiden Brennstoffkreisläufe unterscheiden sich bezüglich des Aufbaus langlebiger Transuran- bzw. Aktinidenisotope erheblich [13 - 15]; Abbildung 3 verdeutlicht dies.

Besonders störend sind die im U/Pu-Kreislauf in größeren Mengen gebildeten Transurane. Isotope der Elemente Pu, Am und Cm. Das ebenfalls unerwünschte  $^{237}\text{Np}$  bildet sich in beiden Brennstoffkreisläufen aus  $^{235}\text{U}$  durch doppelten Neutroneneinfang mit anschließendem  $\beta^-$ -Zerfall. Durch weiteren Neutroneneinfang gelangt man über  $^{238}\text{Np}$  und  $\beta^-$ -Übergang zum wegen seiner hohen spezifischen Radioaktivität unerwünschten  $^{238}\text{Pu}$ . Dieses für eine Pu-Handhabung störende Isotop bildet sich im U/Pu-Kreislauf zusätzlich aus dem  $\alpha$ -Zerfall von  $^{242}\text{Cm}$ .

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Aktiniden-Isotope mit den zugehörigen spezifischen Radioaktivitäten zeigt Abbildung 4.

Im Th-Kreislauf entstehen vergleichsweise viel weniger Aktiniden-Nuklide. Besonders unerwünscht ist hier wegen seiner starken spezifischen Radioaktivität das  $^{232}\text{U}$ , dessen Bildung eine Heißzellen-

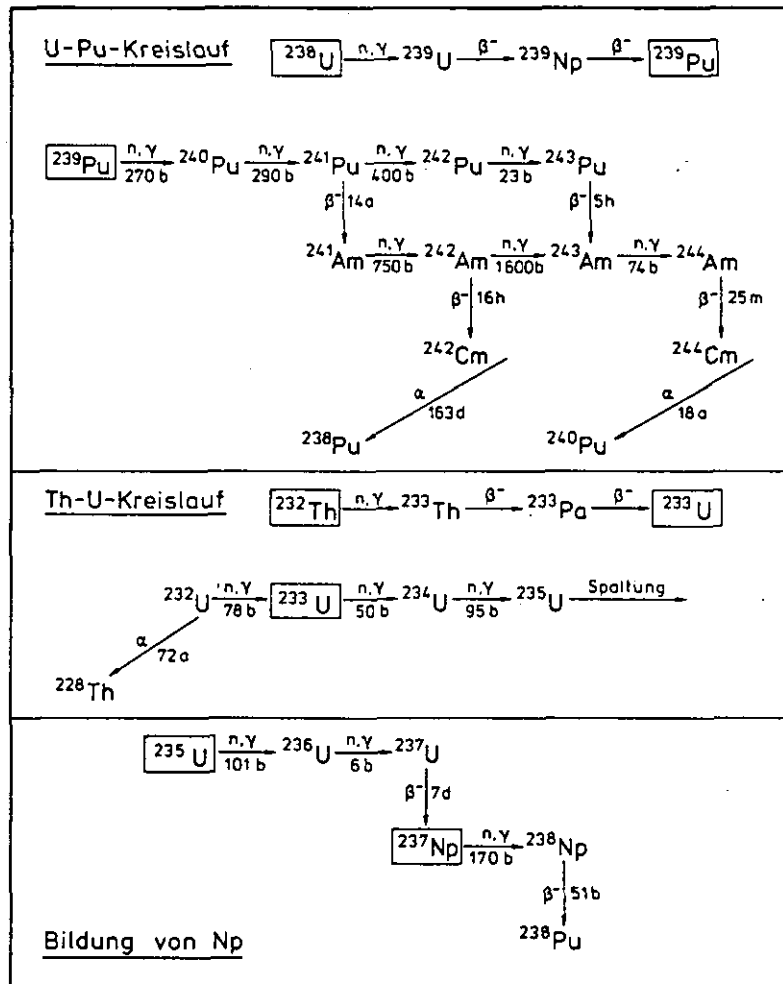
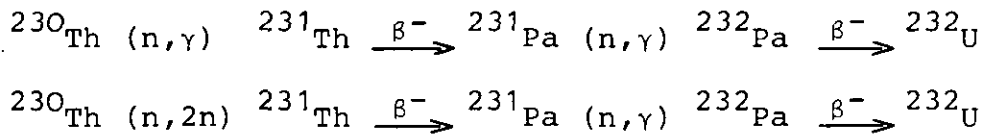


Abb. 3: Aufbau der Aktiniden-Isotope durch Reaktorneutronen

Isotop	Halbwertszeit [a]	Alpha-Radioaktivität [Ci/g]
Th 230	$7,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
232	$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
U 232	$7,2 \cdot 10^1$	$2,2 \cdot 10^1$
233	$1,6 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^{-3}$
234	$2,4 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^{-3}$
235	$7,0 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
236	$2,3 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
238	$4,5 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
Np 237	$2,1 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
Pu 238	$8,8 \cdot 10^1$	$1,8 \cdot 10^1$
239	$2,4 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^{-2}$
240	$6,5 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
242	$3,9 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Am 241	$4,3 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^0$
243	$7,5 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
Cm 244	$1,8 \cdot 10^1$	$8,7 \cdot 10^1$

Abb. 4: Langlebige  $\alpha$ -Strahler im Kernbrennstoffkreislauf

technik für die Refabrikation des zurückgewonnenen Urans erzwingt. Einige Glieder der Zerfallskette emittieren sehr energiereiche  $\gamma$ -Strahlen. Das Nuklid  $^{232}\text{U}$  kann hauptsächlich auf zwei Wegen im thoriumhaltigen Brenn- bzw. Brutstoff entstehen:



Beide Reaktionswege führen über das Nuklid  $^{231}\text{Pa}$ . Ursprünglich nahm man an, daß die Bildung in erster Linie über  $(n,2n)$ -Reaktionen erfolgt [16]. Dies ist jedoch nicht zutreffend. Neuere Untersuchungen zeigten, daß die Hauptreaktion über das  $^{230}\text{Th}$  mit doppeltem  $(n,\gamma)$ -Prozeß zum  $^{232}\text{U}$  führt. Thorium kommt in Fundstätten häufig vergesellschaftet mit Uran vor; es enthält deshalb Spuren von  $^{230}\text{Th}$ , einem Mitglied der  $^{238}\text{U}$ -Zerfallsreihe. Der Gehalt an  $^{230}\text{Th}$  im natürlichen Thorium schwankt zwischen 0,1 ppm und 100 ppm, je nach Lagerstätte.

#### 1.1.3.2 Radioaktiver Abfall im Brennstoffkreislauf

In der Nukleartechnik können in allen Bereichen der Ver- und Entsorgung mehr oder minder große Umweltbelastungen auftreten. Bedeutungsvoll sind in erster Linie die geringen radioaktiven Emissionen sowie das von der Lagerung der radioaktiven Abfälle ausgehende Gefährdungsrisiko. Das mit dem Betrieb von Kernkraftwerken verbundene Risiko soll hier außer Betracht bleiben. Pauschal kann festgestellt werden, daß die verschiedenen Brennstoffkreisläufe praktisch ohne Einfluß auf das jeweils für einen bestimmten Reaktortyp vorherrschende Gefährdungspotential sind. Bei vergleichbarer Reaktorleistung entsteht bei allen Reaktorbaulinien ein Radioaktivitätsinventar von größenordnungsmäßig  $10^{10}$  Ci/GWe unmittelbar nach der Herausnahme der Brennelemente aus dem Reaktor. Dieser Wert erniedrigt sich bereits nach 1000 Sekunden um eine Größenordnung und fällt dann entsprechend den vorherrschenden Nuklid-Halbwertszeiten immer weiter, aber auch immer langsamer ab. Gewisse Unterschiede bestehen bei den verschiedenen Brennelement-

und Reaktortypen hinsichtlich der Isotopenzusammensetzung der Spaltprodukte und der Aktiniden. Abbildung 5 vermittelt einen Eindruck über die relativen Bildungsraten der Aktiniden Np, Am und Cm in LWR's und SBR's unter Anwendung eines U/Pu-Kreislaufes und für HTR's, die mit einem hochangereicherten Th/U-Kreislauf betrieben werden. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für jedes andere Reaktorsystem das den Th-Kreislauf einsetzt.

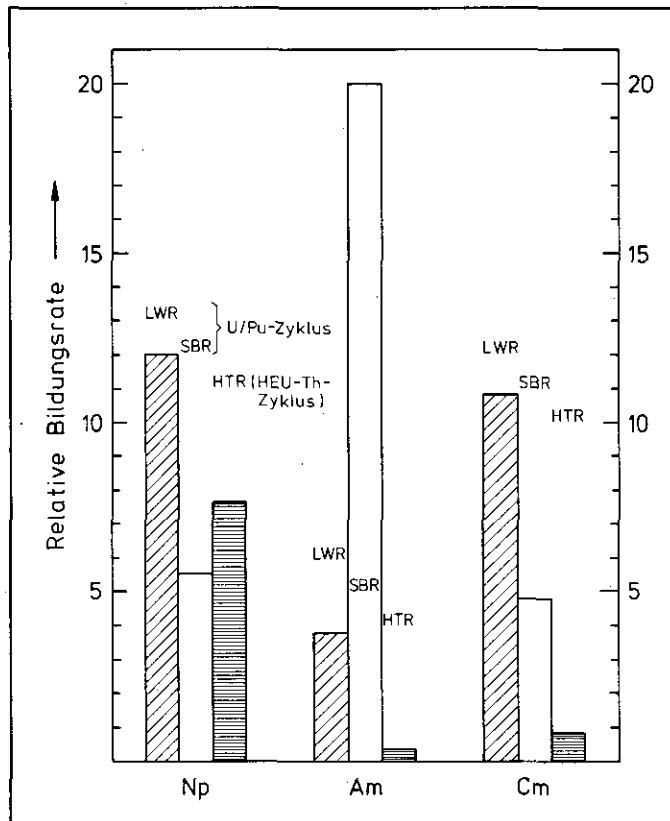


Abb. 5: Relative Bildungsraten der Aktiniden Np, Am, Cm in LWR's, SBR's und HTR's

Beim Erzbergbau und bei der Erzaufbereitung werden nur relativ geringe Mengen radioaktiver Stoffe in die Atmosphäre und in die entsprechenden Vorfluter entlassen. Aufgrund der zugehörigen natürlichen Zerfallsreihen, die in Abbildung 6 dargestellt sind, treten geringfügig unterschiedliche Strahlenschutzprobleme auf.

Während beim chemisch gereinigten Uran die Folgeprodukte nur wieder sehr langsam "nachwachsen", geschieht dies beim Thorium besonders rasch. Das aus den stets vorhandenen Spurengehalten

THORIUM						$A = 4n$		Ra-228 $\beta^-$ , 5,7 a	$\alpha$	Th-232 1,4 $10^{10}$ a
									Ac-228 6,13 h $\beta^-$	
	Pb-212 10,6 h $\beta^-$	$\alpha$	Po-216 0,15 s	$\alpha$	Rn-220 55,6 s	$\alpha$	Ra-224 3,64 d	$\alpha$	Th-228 1,9 a	
Tl-208 3,1 min $\beta^-$		$\alpha$	Pb-212 60,6 min $\beta^-$ 63,8%							
	Pb-208 stabil	$\alpha$	Po-212 0,3 ps							

[illegible][illegible]

Abb. 6: Natürliche radioaktive Familien

an  $^{228}\text{Th}$  sich schnell wieder aufbauende radioaktive Gleichgewicht erhöht die spezifische Radioaktivität des Thoriums gegenüber gereinigtem Natururan, außerdem emaniert es ständig das kurzlebige  $^{220}\text{Rn}$ -Edelgasisotop. Um eine unnötige Strahlenbelastung zu vermeiden, müssen die Abgase bei Thorium- und insbesondere bei  $^{233}\text{U}$ -Verarbeitungsanlagen (wegen der stets vorhandenen geringen  $^{232}\text{U}$ -Beimengungen) in Filterstrecken verzögert werden, um einen Zerfall des kurzlebigen  $^{220}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 55,6 \text{ s}$ ) zu gewährleisten. Die Folgeprodukte  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  und  $^{208}\text{Tl}$  werden an den oberflächenaktiven Füllkörpermaterialien der Filterstrecken festgehalten [17]. Die sog. Mill-Tailings aus der Erzaufbereitung bedürfen einer sorgfältigen Abdeckung mit einer ausreichend dicken Erdschicht zur Vermeidung ökologischer Umweltschädigungen durch staub- oder gasförmige Emissionen und Immissionen. Dies gilt gleichermaßen für den Uran- und Thorium-



bergbau.

Bei einer Uran-Isotopentrennung geht die größte Umweltgefährdung von einer eventuellen Fluoremission bei der Handhabung großer Mengen  $\text{UF}_6$  aus. Im Normalbetrieb ist die Gefahr absolut vernachlässigbar, sie existiert nur bei besonders schweren Störfällen. Die Gefährdung durch radioaktive Emissionen bleibt hingegen in allen Fällen minimal.

Brennstoff-Fabrikationsanlagen belasten die Umgebung nur durch geringste Emissionen über den Abluft- und Abwasserpfad. Wegen der oben erwähnten  $^{224}\text{Ra}/^{220}\text{Rn}$ -Problematik bedarf es in Th-verarbeitenden Produktionsstätten mit Verzögerungsstrecken ertüchtigter Filtereinrichtungen. Weiterhin ist innerbetrieblich auf strenge Unterdruckhaltung der Lüftungs- und Absauganlagen zu achten, um das Betriebspersonal vor radioaktiven Inhalationen zu schützen [18].

Die Problematik der Verhinderung radioaktiver Emissionen stellt sich in ganz verstärktem Maße bei der Wiederaufarbeitung ausgedienter Brennelemente. Hinsichtlich der beiden Brennstoffkreisläufe ergeben sich jedoch keine gravierenden Unterschiede, sie sind in etwa gleich zu bewerten [19]. Hinzuweisen ist jedoch auf die erhöhte  $^{14}\text{C}$ -Produktion im Falle des Einsatzes graphithaltiger Brennelemente für Hochtemperaturreaktoren und zwar unabhängig davon, ob es sich um HEU-, MEU- oder LEU-Brennelemente handelt [20]. Eine vollständige  $^{14}\text{C}$ -Emission, etwa bei der Verbrennung des gesamten Brennelement-Matrixgraphits zu  $\text{CO}_2$ , ist wohl kaum zulässig. Abhilfe läßt sich durch den Einsatz entsprechender Rückhalte-techniken oder durch die Anwendung modifizierter Aufarbeitungstechniken schaffen [21].

Anders sieht es jedoch bei der radioaktiven Abfallagerung aus. Nach Abtrennen des spaltbaren Materials, das zum Zwecke der Herstellung neuer Brennelemente rezykliert wird, verbleibt bei der Wiederaufarbeitung ein in der Zusammensetzung etwas unterschiedlicher hochradioaktiver Abfall [22]. Abbildung 7 veranschaulicht den Vergleich der Radioaktivitäten als Funktion der Zeit.

Die möglichst quantitative Abtrennung der langlebigen Aktiniden-elemente aus den zur Endlagerung im geologischen Untergrund gelangenden radioaktiven Abfällen war über Jahre hinweg ein wünschenswertes Ziel, um das Langzeitlagerrisiko auf ein Minimum zu redu-

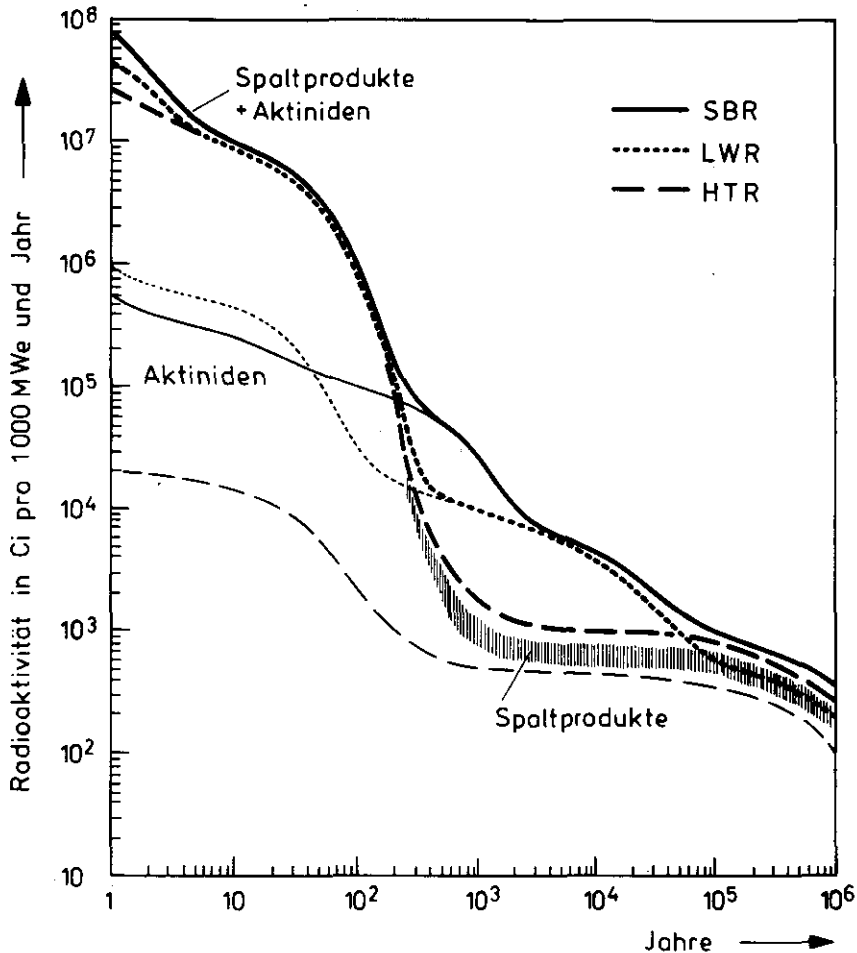


Abb. 7: Vergleich der Zerfallskurven für verbrauchte Brennelemente von LWR, SBR und HTR

zieren [23]. Das Langzeitlager-Restrisiko wird nämlich durch die langlebigen  $\alpha$ -Strahler bestimmt. Den geringsten Wert beinhaltet eine Entsorgungsstrategie, die eine Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente sowie die Rückführung der zurückgewonnenen spaltbaren Isotope vorsieht. Während die wesentlichen Spaltprodukte Halbwertszeiten im Bereich bis zu dreißig Jahren haben, beträgt diejenige des  $^{239}\text{Pu}$  etwa 24.000 Jahre und die der Transuran-Elemente Americium und Curium ebenfalls viele tausend Jahre. Durch das Einlagern nur der Spaltprodukte oder der Spaltprodukte zusammen mit den Aktiniden, außer  $^{239}\text{Pu}$  bzw.  $^{233}\text{U}$ , entsteht ein Endlager, dessen Radiotoxizität in Zeiträumen von weniger als 10.000 Jahren auf diejenige eines natürlichen Uranerzes abgeklungen ist. Abbildung 8 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen dem Gefährdungsindex - ausgedrückt in der halbquantitativen Maßzahl der relativen theoretischen Radiotoxizität - direkt endgelagerter Brennelemente und dem nach

einer Wiederaufarbeitung verbleibenden radioaktiven Abfall. Es wird ersichtlich, daß der Gefährdungsindex einer direkten Endlagerung nicht aufgearbeiteter Brennelemente ab etwa 400 Jahren nur ungefähr einen Faktor 10 höher liegt.

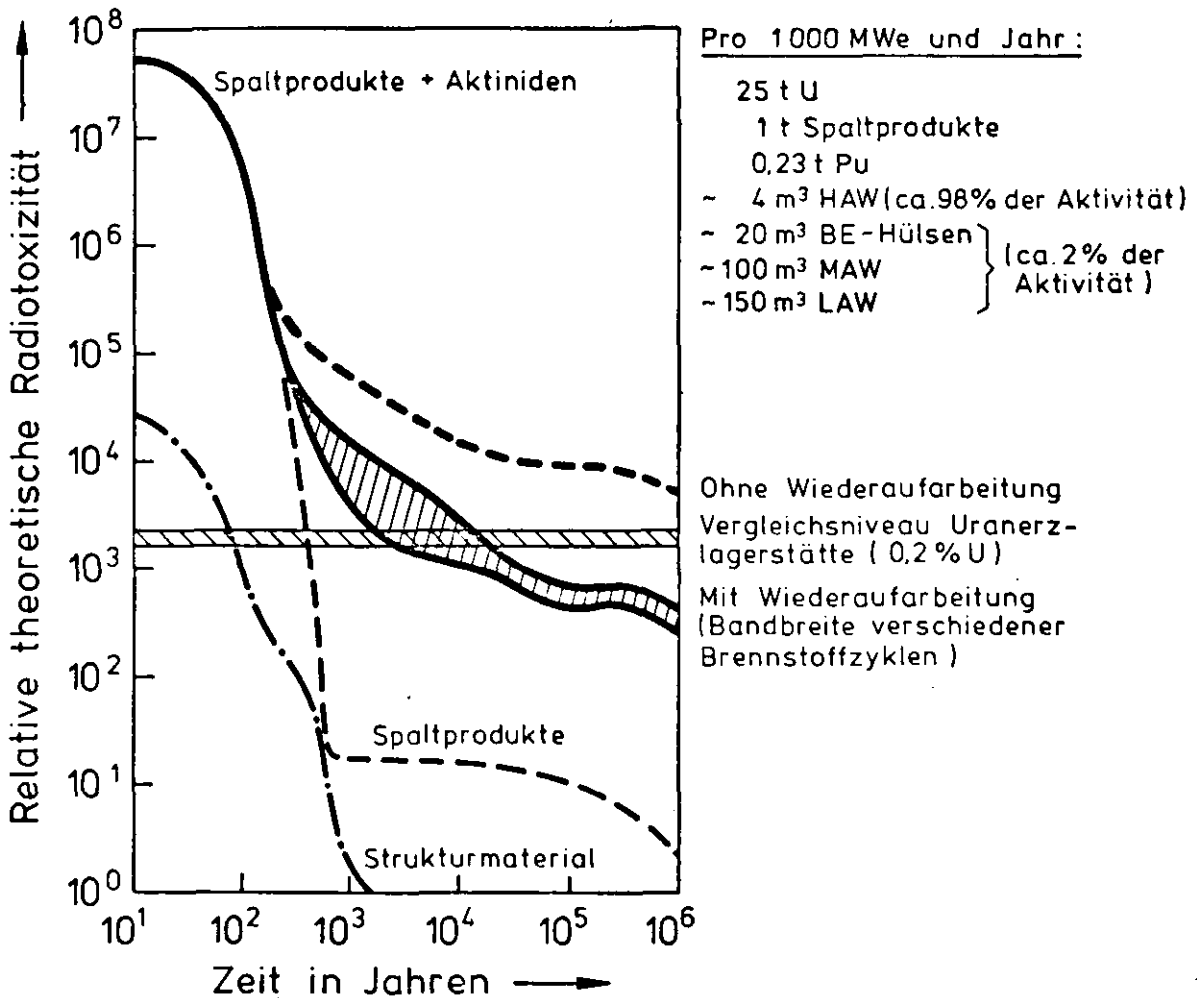


Abb. 8: Gefährdungsindices für radioaktive Abfälle nach einer Wiederaufarbeitung und zum Vergleich abgebrannter Brennelemente ohne Wiederaufarbeitung

Die aufgrund früherer Untersuchungen gemachte Aussage, daß unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten eine geschlossene Brennstoffkreislaufstrategie zu favorisieren ist [24, 25], wurde durch die amerikanische Administration Anfang des Jahres 1977 in Frage gestellt. Es konnten darüber hinaus bisher auch keine ökologischen Vorteile bei einem sog. Wegwerfzyklus erkannt werden [26].

Die bisher vorwiegend im internationalen Rahmen geführte Diskussion über die in Zukunft zu wählende Entsorgungsstrategie hat inzwischen auch auf die Bundesrepublik Deutschland übergegriffen. Es sollen daher in den nächsten ein bis zwei Jahren alter-

native Entsorgungsmöglichkeiten auf ihre Realisierungschancen hin untersucht werden. Vorrang ist dabei eindeutig dem Sicherheitsaspekt einzuräumen, wirtschaftliche Gesichtspunkte spielen dabei keine oder allenfalls eine völlig untergeordnete Rolle.

#### 1.1.4 Reaktorsysteme

Bei einer Betrachtung der verschiedenen, für einen Thoriumein-satz in Frage kommenden Reaktorsysteme, unterscheidet man zweckmäßigerweise zwischen den im thermischen Bereich betriebenen Leichtwasser-, Schwerwasser- und den gasgekühlten (Hochtemperatur-) Reaktoren einerseits und den Schnellbrütern andererseits. Letztere können entweder natrium- oder gasgekühlt sein. Da bezüglich des Einsatzes von Thorium in beiden Konzepten keine bedeutsamen Brennstoffkreislauf-Unterschiede bestehen, können sie hier als ein einziges System betrachtet werden. Dies gilt darüber hinaus auch für aufgegebene Kühlkonzepte des Schnellen Brütters wie z. B. die Wasserdampfkühlung. Man kennt auch nicht zum Zuge gekommene thermische Reaktorsysteme, für die ein  $\text{Th-}^{233}\text{U}$ -Kreislauf in Aussicht genommen war. Die größten Anstrengungen galten in den USA dem sog. Salzschnmelzenreaktor. Er wurde technologisch ziemlich weit entwickelt. Mit einer prototypischen Reaktoranlage wurden mehrere Jahre Versuche gefahren, allerdings nur mit dem reinen Reaktorteil ohne wärmetauschende Apparate für die Energiegewinnung. Das Reaktorcore bestand aus einer eutektischen  $\text{LiF/BeF}_2/\text{UF}_4$ - bzw.  $\text{LiF/BeF}_2/\text{ThF}_4$ -Salzschnmelze [27 - 29]. Es war eine direkte Wiederaufarbeitung in einem Nebenkreislauf des Reaktors vorgesehen. Dabei sollte das gebrütete  $^{233}\text{U}$  ständig durch Fluoridverflüchtigung als  $\text{UF}_6$  aus der umlaufenden Salzschnmelze abgetrennt und dann wieder rezykliert werden [30]. Man errechnete für dieses System theoretisch einen echten Brutgewinn bei attraktiver Wirtschaftlichkeit. Beim Versuch einer praktischen Realisierung tauchten jedoch mannigfache Hindernisse auf.

Ein zweites fehlgeschlagenes Konzept, das einen Thoriumein-satz vorsah, war der schwerwassermoderierte, mit einer organischen Flüssigkeit gekühlte Reaktor. Das am meisten bekannt gewordene Projekt trug den Namen ORGEL, das von EURATOM finanziert wurde [31, 32].

Der gasgekühlte Hochtemperaturreaktor eignet sich in besonderer Weise für einen Thorium Einsatz. Unter Verwendung von Graphit als Moderator ergibt er zwar einen guten Konverter, aber keinen echten Brüter [33, 34]. Durch eine sinnvolle Symbiose von Vorbrüter- und Nahebrütersystemen läßt sich aber auch hier letztlich ein Nettobrutgewinn erzielen. Nähere Einzelheiten hierzu sind bei [35, 36] zu finden. Ein anderer vorgeschlagener Weg zum erfolgreichen thermischen Brüten nutzt die verbesserte Moderationswirkung von Berylliumoxid aus. Dessen Vorzug liegt darin, daß es zusätzlich als Neutronenvervielfacher wirkt und so Konversionsfaktoren um eins erlaubt [37, 38]. Der technische Durchbruch ist allerdings bis heute nicht gelungen.

Neben den gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren versprechen schwerwassermoderierte Reaktoren vom CANDU-Typ wirtschaftliche Vorteile beim Einsatz einer Th-<sup>233</sup>U-Kreislaufstrategie. Die ersten Überlegungen gehen auf die frühen sechziger Jahre zurück [39, 40]. Beide Systeme, HTR und SWR, weisen eine etwa gleich gute Brennstoffausnutzung auf, allerdings bei deutlich höheren Kapitalkosten für den Schwerwasserreaktor. Der Grund dafür liegt vor allem in den Mehrkosten für das Schwere Wasser [41]. Technisch etwas anders ausgestaltete schwerwassermoderierte Reaktorkonzepte wurden in Schweden und in Indien untersucht [42, 43].

In Leichtwasserreaktoren der heutigen Bauart, d. h. sowohl Siedewasser- als auch Druckwassertypen, läßt sich bei durchaus meßbaren Uranersparnissen ebenfalls Thorium bzw. Uran-233 erfolgreich einsetzen. Die aufzuwendenden Brennstoffkreislaufkosten liegen jedoch erheblich über denjenigen anderer Reaktorsysteme. Die meisten Berechnungen wurden an Druckwasserreaktoren durchgeführt. Ein Thorium Einsatz in Leichtwasserreaktoren könnte dann von Interesse sein, wenn Schnellbrüter nur sehr verzögert Eingang in den Markt finden und die Uranpreise weiterhin eine stark steigende Tendenz aufweisen. Bislang realisiert wurde ein thoriumhaltiges Brennelementkonzept in der westlichen Welt an einem LWR, nämlich am ELK-River-Reaktor in den USA [44]. Ein fortgeschrittenes Leichtwasserbrüterprojekt mit <sup>233</sup>U-Brennelementen wird im umgebauten Shippingport-Reaktor seit Anfang 1978 zu demonstrieren versucht [45].

Auch Schnelle Brutreaktoren eignen sich für einen Thorium Einsatz und zwar sogar unter verschiedenen Alternativen. Es wurden Be-

trachtungen und ausführliche Berechnungen angestellt, Thorium ausschließlich als Brutmantel zu verwenden und das chemisch abgetrennte  $^{233}\text{U}$  als Spaltstoff im Core einzusetzen.

Es scheint aber ebenfalls möglich zu sein, Thorium im Core selbst einzusetzen. Schließlich wurden auch Vorschläge für gemischte Einsatzstrategien gemacht. Andere Überlegungen befassen sich mit dem gasgekühlten Schnellen Brüter. Nähere Informationen zu diesem Themenkomplex finden sich bei [46, 47].

Der Thoriumzyklus ermöglicht eine vergleichsweise gute Ausnutzung der Uranvorräte. Seine Überlegenheit kann er jedoch nur bei Verfügbarkeit eines vollständig geschlossenen Brennstoffkreislaufes entfalten. Der Hochtemperaturreaktor ist dabei in besonders guter Weise geeignet, den Th- $^{233}\text{U}$ -Brennstoffkreislauf zu realisieren. Unter gewissen Umständen, insbesondere bei weiter steigenden Uranpreisen, ergeben sich leichte Kostenvorteile für einen Thorium-einsatz in allen heute verfügbaren Reaktorsystemen. An dieser Stelle soll jedoch nicht näher auf Fragen der Uranerzersparnis und der Wirtschaftlichkeit eingegangen werden. Dazu existiert eine Reihe von Publikationen [48 - 51].

#### 1.1.5 Brennelementtypen

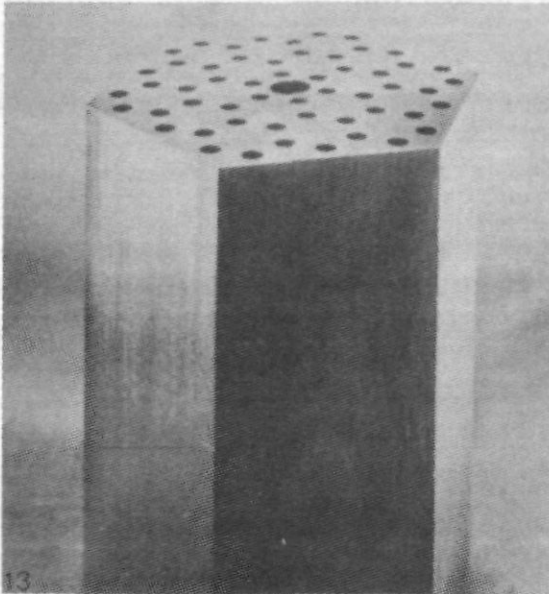
Gestalt und chemische Zusammensetzung der Reaktorbrennelemente unterscheiden sich zum Teil erheblich, je nachdem es sich um solche von Leichtwasser-, Schwerwasser-, Hochtemperatur- oder von Schnellen Brutreaktoren handelt. Auch die Herstellung von Brennstoffen und Brennelementen hängt vom Reaktortyp ab, für den sie vorgesehen sind. Grundsätzlich besteht in der Form und Aufmachung zwischen den heute vorwiegend eingesetzten U- und U/Pu-haltigen Brennelementen und solchen, die Th enthalten, kein Unterschied. Metallische thoriumhaltige Brenn- und Brutstoffe werden zwar für fortgeschrittene Leichtwasser- sowie Schnelle Brutreaktoren diskutiert, ihr praktischer Einsatz ist trotzdem wenig wahrscheinlich, und zwar aus den gleichen Gründen wie sie auch für U/Pu-Elemente gelten. Zwar liefern Metalle oder Metallegierungen höhere Konversionsraten spaltbarer Isotope, wegen ihrer schlechteren mechanischen Eigenschaften und höherer

Korrosionsanfälligkeit sind sie den heute bevorzugten keramischen Brennstoffen unterlegen. Allerdings verhält sich Thoriummetall etwas besser als metallisches Uran. Geringe Urangehalte im Thorium üben einen kaum meßbaren negativen Einfluß aus [1, 52 - 56].

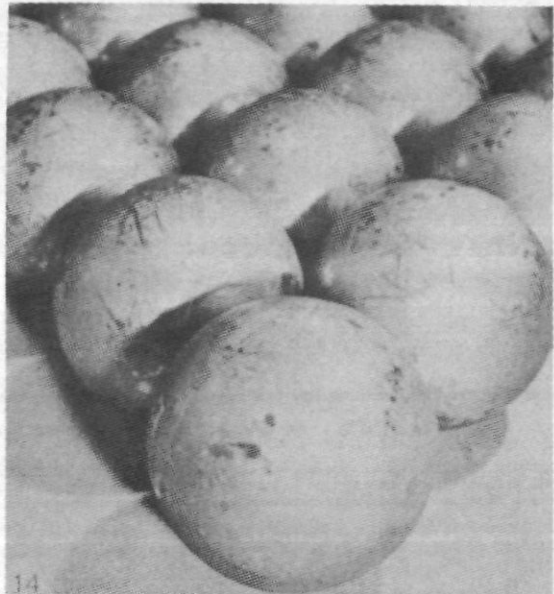
Thoriumhaltige Kernbrenn- und Brutstoffe werden bevorzugt als Oxid oder auch als Carbid eingesetzt. Für Wasserreaktoren wurden bisher nur oxidische Brennstoffe in Betracht gezogen, das gilt vor allem für den CANDU-Reaktor. Die Oxide werden entweder zu den Pellets verpreßt oder als kleine Brennstoffpartikeln direkt in die Metallhüllrohre aus Edelstahl oder Zircaloy einvibriert. Die zu Anfang der Entwicklungsgeschichte bevorzugte Partikeltechnik konnte sich gegenüber der Verwendung von Oxidpreßlingen (Pellets) nicht durchsetzen. Neuerdings allerdings erlebt die unterlegene Methode jedoch eine Wiedergeburt. Wegen des offensichtlich problemloseren Umgangs mit stark strahlendem Material verspricht die naß-chemische Partikelherstellung mit anschließendem Einvibrieren oder auch fernbedientem Formpressen der Brennstoffkörper gewisse Vorteile. Das Bestrahlungsverhalten der Brennelemente wurde getestet und ist sehr zufriedenstellend. Für Schnellbrüterelemente mit Thorium erwartet man keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den für U/Pu gültigen Konzepten [57 - 63].

Ein ganz anderes Aussehen weist die Brennelementkonzeption des Hochtemperaturreaktors auf. Man kennt heute zwei grundsätzlich verschiedene Brennelementtypen, die prismatischen Brennelementblöcke der amerikanischen Baulinie und zum anderen die kugelförmigen Brennelemente deutscher Erfindung. Eine dritte Art war das röhrenförmige Brennelement des DRAGON-Reaktors. Aufbau und Betriebsweise der drei Reaktortypen unterscheiden sich erheblich; allen Konzepten gemeinsam ist die Verwendung von Helium als Kühlgas. Auch die Brennelementzusammensetzung zeigt starke Ähnlichkeiten. Der Brenn- und Brutstoff wird jeweils in Form von kleinen Kügelchen eingesetzt (0,2 bis 1,0 mm Ø), die zur besseren Spaltproduktrückhaltung mit mehreren Schichten von pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff und meist zusätzlich einer Zwischenschicht von Siliziumcarbid, SiC, umhüllt sind. Man hat dabei die Wahl, die beiden Elemente Uran und Thorium entweder in Form reiner Oxide oder Carbide getrennt oder aber als entsprechende Mischverbindungen einzusetzen. Die beschichteten Brennstoffteilchen sind aus reaktorphysikalischen Gründen in dem kugelförmigen Brennelement homogen

und im prismatischen bzw. ringförmigen Blockelement heterogen in eine Graphitmatrix eingebettet. Der Massenanteil an Graphit bzw. Kohlenstoff ist nahezu gleich, er beträgt 90 - 95 %. Über das gute Bestrahlungsverhalten liegen umfangreiche Ergebnisse vor. Ein Pu/Th/Be-Mischoxid-Brennelementkonzept der Australier ist nicht weiter verfolgt worden [64 - 73].



GAC-Blockbrennelement



THTR-Kugelbrennelement

Abb. 9: Brennelementtypen  
oben: Brennelemente der HTR

GAC-BE = 130 kg

$m_C$  = 116 kg

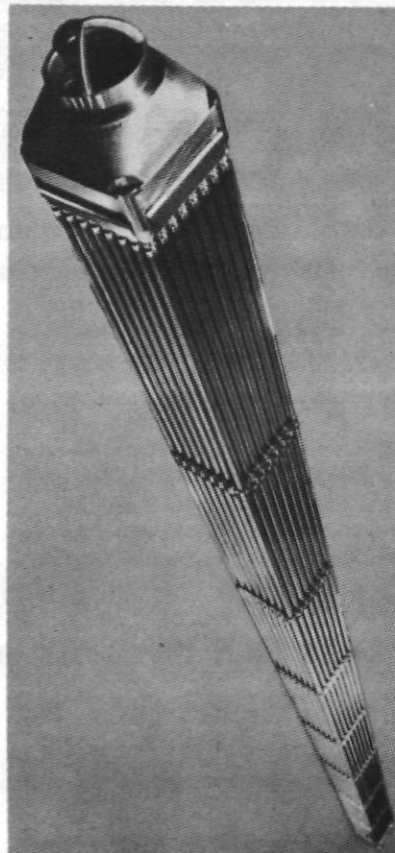
$m_{SM}$  = 14 kg

THTR-BE = 205 g

$m_C$  = 194 g

$m_{SM}$  = 11 g

rechts: Brennelement eines  
Siedewasser-LWR





LITERATUR ZU KAPITEL 1.1

- [1] P.R. Kasten, F.J. Homan et al.: Assessment of the Thorium Fuel Cycle in Power Reactors.  
ORNL-TM-5565 [1977] 253
- [2] H. Böhm, G. Keßler, P. Engelmann, H. Märkl, W. Stoll: Analyse möglicher Brennstoffzyklen.  
Atomwirtschaft 23 [1978] 347-354
- [3] E. Merz: The Thorium Fuel Cycle.  
IAEA-CN 36/96, Vol. II [1977] 37-53
- [4] A. Angelini: The Fuel Supply (U, Th, Pu).  
Nuclear Energy Maturity. Progr. Nucl. Energy Ser., Pergamon Press, Oxford, New York [1976] 37-73
- [5] H. Oehme: Comparative HTGR-Designs.  
US-Conf. 740501 [1974] 72-91
- [6] P.R. Kasten, I. Spiewak, M.L. Tobias: Overview of Gas-cooled Reactor Systems: Their Importance and their Interactions.  
IAEA/NEA-Symp., IAEA-SM-200/85 [1975]
- [7] H. Krämer, R. Schulten et al.: HTGR for Direct Cycle and Process Heat Application.  
US-Conf. 740501 [1974] 378-396
- [8] E. Teuchert, H.J. Rütten: Core Physics and Fuel Cycles of the Pebble Bed Reactor.  
Nucl. Eng. Des. 34 [1975] 109-118
- [9] USAEC: The Use of Thorium in Nuclear Power Reactors. Report WASH-1097 [1969]; siehe auch A.M. Perry, G.L. Regan, ORNL-TM-3827 [1972] 22
- [10] A.M. Perry, A.M. Weinberg: Thermal Breeder Reactors. Ann. Rev. Nucl. Science, Vol. 22 [1972] 317-354

- [11] B.R. Seghal, C. Lin, J. Naser, W.B. Loewenstein:  
Thorium-Based Fuels in Fast Reactors.  
Trans. Amer. Nucl. Soc. 21 [1975] 422-423
- [12] D. Okrent: Neutron Physics Considerations in Large  
Fast Reactors.  
Power Reactor Technology 7 [1964] 107-137
- [13] R. Schulten: Produktion und Ablagerungsmöglichkeiten  
der Alpha-Strahler von Uran/Thoriumkreisläufen.  
JÜL-1243 [1975] 27
- [14] A.M. dos Santos: Bildung der Aktiniden in bestrahlten  
HTGR-Brennelementen.  
JÜL-1284 [1976] 73
- [15] N. Mirza: Untersuchungen zur Entstehung von Aktiniden  
im Hochtemperaturreaktor.  
JÜL-1603 [1979] 111
- [16] U. Wenzel, E. Merz, H.G. Ritter: Considerations  
Concerning Actinide Transmutations in the Th/U-Fuel  
Cycle.  
Proc. Second Technical Meeting on the Nuclear  
Transmutation of Actinides. CEC-JRC-Ispira,  
21. - 24. April [1980]
- [17] F.A. Hohorst: Containment of  $^{220}\text{Rn}$  via Adsorption  
on Molecular Sieves for HTGR-OGCS.  
ICP-1114 [1977] 51
- [18] J.E. Till: Assessment of the Radiological Impact of  
 $^{232}\text{U}$  and Daughters in Recycled  $^{233}\text{U}$ -HTGR Fuel.  
ORNL-TM-5049 [1976]
- [19] H. Bonka et al.: Zukünftige radioaktive Umweltbe-  
lastung in der Bundesrepublik Deutschland durch  
Radionuklide aus kerntechnischen Anlagen im Normal-  
betrieb.  
JÜL-1220 [1975] 229

- [20] P.C. Schmidt: Alternativen zur Verminderung der  $^{14}\text{C}$ -Emission bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen.  
JÜL-1567 [1979] 108
- [21] H. Tischer, E. Merz: Head-End-Verfahren zur Entsorgung im HTR-Brennstoffkreislauf.  
Jahrestagung Kerntechnik 1980 Berlin;  
ZAED-Karlsruhe [1980] ISSN 0173-0924, S. 433-436
- [22] H.O. Haug: Anfall, Beseitigung und relative Toxizität langlebiger Spaltprodukte und Aktiniden in den radioaktiven Abfällen der Kernbrennstoffzyklen.  
KFK-2022 [1975] 203
- [23] S. Nair: The Hazards of Waste Arisings from the Use of Thorium Fuels in Power Reactor Systems.  
Ann. Nucl. Energy 5 [1978], Pergamon Press, Ltd. 259-266
- [24] US-ERDA: Benefit Analysis of Reprocessing and Recycling Light Water Reactor Fuel.  
Report ERDA-76/121 [1976]
- [25] H. Lowenberg et al.: Benefit/Cost Analysis of Plutonium Recycle Options in the United States.  
Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle, Salzburg, IAEA-CN-36/438 [1977]
- [26] US-NRC: Final Generic Environmental Statement on the Use of Recycle Plutonium in Mixed Oxide Fuel in Light Water Cooled Reactors: Health, Safety and Environment.  
NUREG-0002, US-NRC, Washington, D.C. [1976]
- [27] P.R. Kasten: Thorium Breeders and Converters: Their Influence on Fuel-Cycle Economics and Fuel Utilization.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 185-199
- [28] P.R. Kasten et al.: Summary on Molton-Salt Breeder Reactor Design Studies.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 41-63

- [29] P.N. Haubenreich: Operation of the Molten Salt Reactor Experiment.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 671-679
- [30] W.R. Grimes: Chemical Research and Development for Molten-Salt Breeder Reactors.  
ORNL-TM-1853 [1967] 138p.
- [31] F. Lafontaine, J. Noailly, B. Haytink: Thorium and the ORGEL Concept.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 119-128
- [32] G. Bläser: Thorium Cycles in ORGEL-Type Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 201-216
- [33] P. Fortescue: Anociation of Breeder and Converter Reactors. A General Picture.  
Ann. Nucl. Energy 4 [1977] 59-63
- [34] H. Werner: Numerische Untersuchungen zum Brennstoff-kreislauf eines 10 GW<sub>th</sub> OTTO-Kugelhaufenreaktors im Hinblick auf eine hohe Konversionsrate unter besonderer Berücksichtigung der Absonderung von U-236 durch Isotopentrennung.  
JÜL-1365 [1976] 94
- [35] H.J. Rütten, C.E. Lee, E. Teuchert: The Pebble-Bed HTR as a Net-Breeding Reactor System.  
JÜL-1521 [1978] 56
- [36] E. Teuchert, H.J. Rütten, H. Werner, K.A. Haas, R. Schulten: Closed Thorium Cycles in the Pebble Bed HTR.  
JÜL-1569 [1979] 43
- [37] W. Gemmell, J.P. Pollard, J.C. Seymonds: An Approach to the Physics of Thorium-Loaded Beryllia-Moderated Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 107-118

- [38] A. Bicevskis, E.W. Hesse, D.J. Mercer: Thorium Fuel Cycle for a Beryllium Oxide Pebble-Bed Reactor.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 129-155
- [39] P.R. Kasten: Eine Bewertung von Thorium-Brennstoffkreisläufen.  
JÜL-276-RG [1965] 108
- [40] C.A. Rennie: Industrial Aspects of a Fast Breeder Program.  
USAEC-CONF-670437 [1967] 39-44
- [41] E. Critoph: The Thorium Fuel Cycle in Water-Moderated Systems.  
Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle, Salzburg, IAEA-CN-36/177 [1977]
- [42] B. Almgren: Use of Thorium in Pressurized Heavy Water Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 65-79
- [43] B.P. Rastogi et al.: Fuel Cycles in PHWR and CANDU-Type Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 359-376
- [44] J.R. Fisher, E.D. Kendrick: Comparison of Measured and Predicted Characteristics of the ELK-River Reactor.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 681-694
- [45] C. Lin, B. Zolotar: Thorium: An Alternative Fuel for LWR's.  
EPRI Res. Prog. Report February 1975, NP-2 [1975] 19
- [46] W.O. Allen, D.J. Stoker, A.V. Campise: Fast Breeder Reactors with Mixed Fuel Cycles.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 81-90
- [47] R. Broglie, G. Schlueter: Fuel Economics of GCFR/HTGR Symbiotic Systems.  
GA-A-13110 [1974] 9

- [48] L.L. Bennett, R.K. Lane: Fuel Management Flexibilities of the Th <sup>233</sup>U-Cycle.  
US-CONF-740501 [1974] 128-145
- [49] H. Oehme: Comparative HTGR-Designs.  
US-CONF-740501 [1974] 72-91
- [50] E. Teuchert, H.J. Rütten, H. Werner: Performance of Thorium Fuel Cycles in the Pebble-Bed Reactor.  
Nuclear Technology 38 [1978] 374-383
- [51] P. Engelmann, U. Hansen, G. Kolb, D. Leushacke, E. Teuchert, H. Werner: Potential der Thorium-Nutzung im Hochtemperatur-Reaktor. Uranverbrauch und Kosten langfristiger HTR-Strategien im Vergleich zu LWR und SBR.  
JÜL-1612 [1979] 91
- [52] G.B. Zorzoli: An Evaluation of a Near-Breeder, Low Cost, LWR-Concept.  
Energia Nucleare 19 (3) [1972] 151
- [53] R.K. Lane, R. Broglie, R.F. Turner, N. Koo: Conversion and Near-Breeder HTGR.  
GA-A-14029 [1976]
- [54] E. Zimmer, P. Naefe, H. Ringel: Aqueous Chemical Processes for the Preparation of High Temperature Reactor Fuel Kernels.  
Radiochimica Acta 25 [1978] 161-169
- [55] W. Delle, K. Koizlik, H. Nickel: Graphitische Werkstoffe für den Einsatz in Kernreaktoren.  
Thiemig-Taschenbücher, Band 81, Verlag Karl Thiemig, München [1978] 257
- [56] O.N. Carlson, P. Chiotti, G. Murphy, D. Peterson, B.A. Rogers, J.F. Smith, M. Smutz, M. Voss, H.A. Wilhelm: The Metallurgy of Thorium and its Alloys.  
Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva, 9 [1956] 74-106

- [57] L.R. Haywood, J.A.L. Robertson, J. Pawlik, J. Howieson, L.L. Bodie: Fuel for Canadian Power Reactors.  
Proc. Fourth Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 8 [1972] 185-199
- [58] E. Sokolowski, A.J.W. Andersson, R. Persson, C.E. Wikdahl: Experimental Studies of Mixed D<sub>2</sub>O Lattices Containing ThO<sub>2</sub> Rods.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 29-39
- [59] W.J. Robertson, W.J.S. Smith, T.H. Sublett: Production of Thorium Oxide for Vibratory Compaction by a Modified Sol-Gel Process.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 735-743
- [60] J.M. Kerr, L.D. Barnes, J.W. Ryon: Direct Fabrication of <sup>233</sup>U Fuel Elements.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 537-545
- [61] J.B. Fisher, E.D. Kendrick: Comparison of Measured and Predicted Characteristics of the ELK River Reactor.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 681-694
- [62] I. Amato et al.: Italian Activities in Fuel Manufacturing.  
Proc. Fourth Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 8 [1972] 225-244
- [63] F.W. Hamburg et al.: Development of Vibro-Compacted Fuel Elements with UO<sub>2</sub> Fuel Prepared by the Sol-Gel Process and by Electro-Deposition.  
Proc. Fourth Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 8 [1972] 263-279
- [64] J.H. Coobs, P.R. Kasten: High Temperature Gas-Cooled Base-Technology Program.  
ORNL-5108 [1976] 513 p.
- [65] E. Balthesen, H. Nickel, K.H. Hackstein, K. Ehlers: HTGR-Fuel Development and Testing.  
US-CONF-740501 [1974] 201-217

- [66] L.W. Graham, M.S.T. Price, R.A. Saunders, E. Smith:  
HTR Fuel Development and Testing in the DRAGON Project.  
US-CONF-740501 [1974] 218-256
  
- [67] P. Koss, H. Bildstein: Fabrication Methods and Evaluation  
of Uranium-Thorium Carbide Fuel for High-temperature  
Gas-cooled Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 253-272
  
- [68] H. Stöcker: Thorium High Temperature Reactor Project  
Fuel-development Program.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 293-298
  
- [69] M.S. Farkas: Preparation and Evaluation of Nonoxide  
Thorium-base Fuel.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 445-462
  
- [70] T.B. Lindemer, H.J. de Nordwall: An Analysis of Chemical  
Failure of Coated  $\text{UO}_2$  and other Oxide Fuels in the High-  
Temperature Gas-cooled Reactor.  
ORNL-4926 [1974] 82 p.
  
- [71] H. Nickel, E. Balthesen: Stand und Möglichkeiten der  
Brennelemententwicklung für fortgeschrittene Hochtempe-  
raturreaktoren in der BRD.  
JÜL-1159-RW [1975] 39 S.
  
- [72] C.S. Luby, A.S. Schwartz: Irradiation Tests of Pyrolytic-  
carbon-coated  $\text{ThC}_2$  and  $\text{ThO}_2$  Particles.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 495-508
  
- [73] R.C. Cairns, M.G. Baillie, M.S. Farrell, J.R. May:  
Fuel-cycle Studies for a Beryllium Oxide-moderated  
High-temperature Gas-cooled Reactor.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 217-252



## 1.2 Praktische Erfahrungen in der Wiederaufarbeitung

### 1.2.1 Einleitung

Das Ziel der chemischen Wiederaufarbeitung ist zum einen die Befreiung des unverbrauchten Kernbrennstoffs von den radioaktiven Spaltprodukten und zum andern die Abtrennung des durch Brüten erzeugten U-233 von Thorium. Die Spaltprodukte und die gebrüteten Isotope bilden dem Gewicht nach nur einen verhältnismäßig kleinen Bruchteil des zu verarbeitenden Materials. Von einem Aufarbeitungsprozeß verlangt man heute eine sehr hohe Dekontaminierung der Wertstoffe von den Spaltprodukten in der Größenordnung von  $10^6 - 10^8$ , um eine Refabrikation strahlenschutztechnisch zu erleichtern. Dasselbe gilt für eine evtl. beabsichtigte Nachanreicherung abgetrennten Urans. Aus Gründen einer guten Wirtschaftlichkeit werden außerdem möglichst hohe Wertstoffausbeuten verlangt.

In den vergangenen 30 Jahren wurden umfassende Überlegungen angestellt, wie man thoriumhaltige Brennelemente am zweckmäßigsten aufarbeitet und das U-233 in reiner Form zurückgewinnt. Die älteren Arbeiten befassen sich vor allem mit der Gewinnung von U-233 aus Brennelementen von Wasserreaktoren [1, 2]. Neben den USA haben die Italiener in Zusammenarbeit mit dem DRAGON-Projekt in den sechziger Jahren große Anstrengungen zur Demonstration der Wiederaufarbeitungstechnologie thoriumhaltiger Kernbrennstoffe geleistet [3 - 5]. Mehrere Ingenieurstudien widmeten sich dem Einsatz bestehender LWR-Wiederaufarbeitungsanlagen zur Verarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe [6 - 9]. Zusammenfassende Darstellungen über den praktischen Einsatz der beiden amerikanischen nicht kommerziellen Wiederaufarbeitungsanlagen in Hanford und Savannah River zur Gewinnung von ungefähr 1,5 Tonnen U-233 aus knapp 900 Tonnen bestrahlten metallischen Thoriums bzw. Thoriumoxids finden sich bei [10, 11].

Starken Auftrieb erfuhr die Entwicklung aber erst mit dem Aufkommen der fortgeschrittenen Hochtemperaturreaktorlinie. Eine ganze Anzahl von theoretischen und experimentellen Untersuchungen befaßt sich mit den Fragen der zugehörigen Wiederaufarbeitungstechnologie. Einen Überblick kann man sich aus den Arbeiten [12 - 23] verschaffen.

Fast alle Arbeiten kommen einhellig zu dem Ergebnis, daß eine extraktive Aufarbeitung nach dem sog. THOREX-Prinzip die beste Wahl sein dürfte. Besondere Probleme können sich jedoch, je nach Brennelementtyp, im ersten Verfahrensschritt, dem sog. Head-End, ergeben.

### 1.2.2 Head-End-Verfahren

Der erste Verfahrensschritt in der Wiederaufarbeitung, für den sich die angelsächsische Bezeichnung "Head-End" eingebürgert hat, besteht in der mechanischen oder chemischen Vorbereitung der reaktorbestrahlten Brennelemente für den eigentlichen chemischen Trenn- bzw. Reinigungsprozeß. Die Head-End-Behandlung beginnt mit der mechanischen Zerlegung bzw. Zerkleinerung der Brennelemente, um den Brenn- und Brutstoff dem Angriff des Lösereagenzes zugänglich zu machen. Für die nachfolgende chemische Trennung lassen sich grundsätzlich wässrige und nicht wässrige Verfahren einsetzen, wobei sich flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren klar als die vorteilhafteste Methode durchgesetzt haben. In die Solvent-Extraktion müssen Thorium, Uran und Spaltprodukte in Form einer Nitratlösung eingespeist werden. Deshalb ist es das Ziel der Head-End-Behandlung, Schwermetalle und Spaltprodukte in eine salpetersaure Lösung zu überführen und zwar möglichst unter gleichzeitiger Abtrennung von Struktur- und Moderator material. Die Head-End-Stufe endet mit der Speiselösungseinstellung für den anschließenden Trennprozeß. Ähnliches gilt für nicht wässrige Prozesse, hier geht es ebenfalls darum, die Brennelemente zu zerlegen und den Brenn- und Brutstoff für die weitere Verarbeitung freizulegen.

Zur wirkungsvollen Spaltproduktrückhaltung sind praktisch alle Kernbrenn- und -brutstoffe mit einer Umhüllung versehen, die eine Barriere gegen eine Kühlmittelkontamination bildet. Diese Umhüllungen können, größtenteils abhängig vom Reaktorkonzept, aus folgenden Materialien bestehen:

1. Aluminium
2. Edelstahl oder Stahllegierungen mit Niob/Vanadinzusätzen
3. Zirkoniumlegierung mit etwa 96 % Zr-Gehalt (Zircaloy)
4. Pyrokohlenstoff, PyC
5. Siliziumcarbid, SiC

Brennelemente für wassermoderierte Reaktoren fallen unter 1. bis 3., wobei Al-umhüllte Brennelemente heute nur noch in älteren Reaktorsystemen zum Einsatz gelangen. Hochtemperatur-Reaktor-brennelemente sind mit PyC und SiC umhüllt, während für Schnelle Brutreaktoren die unter 3. genannten Stahllegierungen vorgesehen sind. Allgemeine Gesichtspunkte zur Head-End-Behandlung finden sich bei den Literaturstellen [24 - 26].

#### 1.2.2.1 Entfernung der Brennelementumhüllungen

Die Freilegung der Kernbrennstoffe kann prinzipiell nach verschiedenen Methoden erfolgen:

- 1a. mechanische Entfernung der Umhüllungsmaterialien durch Aufschneiden, Abscheren, Mahlen und Zerdrücken (z. B. Shear-Leach und Grind-Leach);
- 1b. Zerhacken der Brennelementstäbe in einer Einzel- oder Bündelschere (z. B. Chop-Leach);
2. chemische Entfernung der Umhüllungen (z. B. DAREX und Burn-Leach);
3. gemeinsame Auflösung der Umhüllung zusammen mit dem Brennstoff (z. B. ZIRFLEX und SULFEX).

Grundsätzlich ist man bestrebt, so wenig wie möglich des inerten Strukturmaterials in die chemisch zu trennenden Speiselösungen einzubringen.

Ursprünglich hatte man versucht, die Hüllmaterialien chemisch selektiv abzulösen:

Aluminium: mit 5 - 10 %iger NaOH [27]

Edelstahl: 8 M  $H_2SO_4$ , sog. SULFEX-Decladding [28]

5 M  $HNO_3$  + 2 M HCl, sog. DAREX-Decladding [29]

Trockene Fluorierung mit einem HF- $O_2$ -Gemisch [30]

Zircaloy: 6 M  $NH_4F$  + 0,5 M  $NH_4NO_3$ , sog. ZIRFLEX-Decladding [31]

Trockene Fluorierung oder Chlorierung [32, 33]

Pyrokohlenstoff: Verbrennen, sog. Burn-Leach-Prozeß [34]

Siliziumcarbid: Chlorierung, sog. CHLORINEX-Prozeß [35]

Nach der selektiven Ablösung des Hüllmaterials wird gespült und der zurückgebliebene Brennstoff in konz.  $\text{HNO}_3$  allein bzw. in mit Fluorid-Ionen katalysierter Salpetersäure aufgelöst. Diese Verfahrensweise erbrachte nur in seltenen Fällen zufriedenstellende Resultate. Grund dafür ist, daß sich das Hüllmaterial nur in den selteneren Fällen allein auflöst, teilweise wird auch der Brennstoff mit aufgelöst; auf diese Weise entstehen Brennstoffverluste. Ein weiterer Nachteil ist der Anfall der Hüllmaterialien als flüssiger Abfall, dessen Konditionierung aufwendig ist. Bessere Erfolgchancen versprach man sich daher von einer trockenen Chlorierung oder Fluorierung. Neben Korrosionsproblemen zeigten sich auch hier wieder die Nachteile einer teilweisen Mitreaktion des Kernbrennstoffmaterials, die - wie bereits erwähnt - zu Brennstoffverlusten führt [36].

Versuche, die Umhüllungen auf elektrolytischem Wege abzulösen, waren wenig erfolgreich. Die Brennelemente werden als Anode in ein Säurebad eingehängt; die Kathode besteht aus Bleidioxid, Nickel oder Platin, je nach Art der Lösesäure:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$ . Als problematisch stellten sich dabei die starke Werkstoffkorrosion sowie die Wasserstoffbildung heraus, die die Gefahr einer Knallgasexplosion in sich birgt [37].

Schließlich sind noch einige pyrochemische Verfahren zu nennen, die eine Brennelement-Entmantelung zum Ziele haben. Edelstahl löst sich gut in geschmolzenem Zink bei ca.  $800^\circ\text{C}$ . Andere Vorschläge zielen auf den Einsatz von Sb/Cu-Legierungen ab [38].

Im Falle der PyC-beschichteten Brennstoffpartikeln aus HTR-Brennelementen wendet man ebenfalls eine selektive chemische Ablösung, nämlich die Verbrennung, an. Wegen der besonderen Bedeutung wird dieses Verfahren in Kapitel 1.2.2.2 ausführlicher behandelt.

Die gemeinsame Auflösung von Hüllmaterial und Brennstoff wurde bei älteren Verfahren praktiziert. So z. B. bei der Auflösung von Al-umhüllten thoriumhaltigen Brennelementen. Lösungsmittel ist ein Gemisch aus  $13 \text{ M } \text{HNO}_3 + 0,0025 \text{ M } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0,04 \text{ M } \text{HF}$ . Die Hg-Ionen wirken als Katalysator für die Auflösung des Aluminiums [39].

Eine gemeinsame Auflösung von Zircaloy-Hülsen und Schwermetall gelingt mit dem ZIRFLEX-Prozeß. Das Lösereagens ist ein Gemisch aus  $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{NO}_3$  [40]. Fügt man der SULFEX-Lösung kleinere Mengen

Fluoridionen als Katalysator bei, so können auch hier Umhüllungen und Schwermetall gemeinsam gelöst werden [41]. Der entscheidende Nachteil dieser Vorgehensweise ist der Anfall großer Mengen radioaktiver Abfallstoffe sowie die Belastung des gesamten chemischen Trennprozesses mit den Inertstoffen.

Bei der mechanischen Entmantelung werden die Brennelemente nach dem Absägen der Kopf- und Fußstücke in einer Einzel- oder Bündelschere in zentimeterlange Abschnitte zerhackt. Es handelt sich wohl um das zweckmäßigste Vorgehen, das Verfahren ist allgemein als Chop-Leach-Prozeß bekannt. Das Abscherverfahren (Shear-Leach) hat sich demgegenüber weniger gut bewährt, obwohl es in den wenigen bisher erfolgten Aufarbeitungskampagnen von thoriumhaltigen Brennelementen vorzugsweise zum Einsatz gelangte [42].

Anschließend wird der Brennstoff mit siedender Salpetersäure, gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators, herausgelöst. Die zurückbleibenden Hülsenabschnitte werden nach einem Spülvorgang in Lagerfässer abgefüllt und mit Beton vergossen.

#### 1.2.2.2 Behandlung graphithaltiger HTR-Brennelemente

Die graphithaltigen Brennelemente aus HTR's bedürfen einer speziellen Vorbehandlung. Der in Form kleiner Kügelchen von mehreren Schichten Pyrokohlenstoff und gegebenenfalls einer zusätzlichen SiC-Zwischenschicht eingehüllte und in eine Graphitmatrix eingebettete Brennstoff muß vor einer Auflösung zuvor vom Kohlenstoff befreit werden. Dies geschieht nach umfangreichen Untersuchungen am zweckmäßigsten durch Verbrennung in der Wirbelschicht. Im Falle reiner PyC-Beschichtungen läßt sich der resultierende Oxidrückstand sofort in mit Fluoridionen katalysierter Salpetersäure auflösen. Wird jedoch zur noch besseren Spaltproduktrückhaltung eine zusätzliche SiC-Beschichtung aufgebracht, kommt die Verbrennung an der SiC-Schicht zum Erliegen. Um den Brennstoffkern für die Säureauflösung freizulegen, bedarf es erst einer mechanischen Brechstufe sowie einer Nachverbrennung der inneren PyC-Pufferschicht. Danach kann wieder in gleicher Weise weiterverfahren werden. Allerdings müssen zuvor die nicht in  $\text{HNO}_3$  löslichen SiC-Schalen abfiltriert werden [43].

Zur Verbrennung von Brennelementgraphit wurden zwei Verfahren vorgeschlagen:

1. das Festbett-(Schütttschicht-)Verfahren
2. das Wirbelschichtverfahren

Die Wirbelschichtverbrennung hat gegenüber dem Schütttschichtverfahren entscheidende Vorteile, besonders wenn exotherme Reaktionen ablaufen [44]. Verfahrens- und betriebstechnisch einfacher ist allerdings ein Schachtofen, in den entweder vorgebrochene [45] oder sogar ganze Brennelemente eingespeist werden [46]. Der Wärmeaustausch zwischen den Teilchen und den reagierenden Gasen wie auch zwischen den Teilchen und den wärmetauschenden Flächen ist wegen der wirksamen Feststoffdurchmischung sehr gut. Die Temperatur ist praktisch in der gesamten Schicht, mit Ausnahme an den Wänden und direkt über dem Rost, gleichmäßig. Örtliche Überhitzungen sind, im Gegensatz zu Festbettreaktoren, praktisch ausgeschlossen. Man erhält in der Wirbelschicht hohe spezifische Brennraumumsätze bei einer kontinuierlichen Betriebsweise [47]. In früheren Versuchen in den USA wurde der Wirbelschicht zur Stabilisierung inertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Granulat zugesetzt [48]. Diese unvorteilhafte Betriebsweise konnte später durch eine inert stofffreie Wirbelschicht abgelöst werden [48, 49]. Bedingt durch eine relativ niedrige mittlere Verbrennungstemperatur wird die technisch geringstmögliche Kontamination des Verbrennungsabgases an flüchtigen Radionukliden erreicht. Problematisch ist der Anfall sehr großer Mengen an Verbrennungsabgas. Zur Abfuhr der Verbrennungswärme bedarf es besonderer Vorkehrungen [50].

Aus Gründen einer wirkungsvollen und zuverlässigen nuklearen Kriticalitätssicherung kommt nur eine Gaskühlung in Frage. Mit Wasserkühlung betriebene Öfen stellen ein zu hohes Risiko bei nicht auszuschließendem Störfall Wassereinbruch dar oder aber man kann nur relativ kleine Ofendurchmesser zulassen. Ohne Wassermoderation liegen die zulässigen Durchmesser für hochangereichertes Spaltmaterial bei etwa 60 cm [51]. Eine Durchsatzsteigerung bei gleichem Durchmesser gelingt durch eine Überdruckverbrennung. Ein Überdruck von 5 bar schafft ungefähr den 3fachen Durchsatz bei gleicher Geometrie. Allerdings erfordert dies Zusatzmaßnahmen zur wirkungsvolleren Wärmeabfuhr, da das Verhältnis Brennraumvolumen zu Brennraumwand ungünstiger wird. Es müssen Einbauten zur besseren Kühlung angebracht werden, die einen Einfluß auf das Strömungsver-

halten im Wirbelbett ausüben [52]. Ein weiteres technisches Problem stellt die zufriedenstellende Staubrückführung dar.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs kann auch in indirekter Weise in oxidierenden Schmelzen aus Kaliumpersulfat, Nitraten, Peroxiden oder Hydroxiden unter Einleiten oxidierender Gase vorgenommen werden. Dabei wird der Kohlenstoff zum Karbonation oxidiert, das beim Lösen und Ansäuern wieder als Kohlendioxid entweicht. Es sind auch Möglichkeiten denkbar, durch Salzschnmelzen unmittelbar die SiC-Beschichtungen mit aufzulösen. Uran und Thorium werden bei diesen Aufschlüssen in einigen Salzschnmelzen gelöst, während sie in anderen als Oxid oder Uranat ausfallen. Für eine technische Anwendung scheiden diese Verfahren allerdings wegen des Anfalls sehr großer Abfallmengen aus [53].

Andere alternative Head-End-Verfahren zur Freilegung des Schwermetallinhalts der Graphitbrennelemente sind ein sog. Hochtemperaturaufschluß, die Chlorierung und chemische Desintegrationsverfahren. Zum Hochtemperaturaufschluß werden die gesamten Brennelemente unter Inertgas auf 2500 bis 3000°C erhitzt, wobei die Beschichtungen aus PyC und SiC zerstört werden. Die Schwermetalle bilden Carbide, die sich anschließend durch trockene oder wässrige Verfahren weiterverarbeiten lassen. Die Methode hat sich wegen mannigfacher Schwierigkeiten nicht durchsetzen können [54]. Am erfolgreichsten abgeschnitten hat bisher das sog. CHLORINEX-Verfahren [35]. Es sieht eine zweistufige Mahlung der Brennelemente im Umluftbetrieb vor, bei dem alle Partikeln aufgebrochen werden. Anschließend erfolgt eine Trennung Graphit und Schwermetall durch eine Hochtemperaturchloridverflüchtigung des Urans und Thoriums. Allerdings wird auch ein Großteil der Spaltprodukte mit verflüchtigt. Deshalb wurde ein weiterer Verarbeitungs- und Reinigungsschritt unter Einsatz eines wässrigen Amin-Extraktionsverfahrens vorgeschlagen. Hauptproblem ist jedoch die schwerbeherrschbare Werkstoffkorrosion. Eine chemische Desintegration der Graphitbrennelemente durch die Einwirkung von Cs-Metall, Bromdampf oder Eisenchlorid unter Bildung sog. Einlagerungsverbindungen führt zwar grundsätzlich im Labormaßstab zum Erfolg, ein großtechnischer Einsatz scheitert jedoch an technischen und wirtschaftlichen Schwierigkeiten. Dasselbe gilt für eine elektrolytische Desintegration [55]. Die prinzipiell einfachste Head-End-Methode wäre die mechanische

Zerkleinerung des Graphits samt dem Aufbrechen der Partikelschalen, um dann anschließend den Schwermetallinhalt einschließlich der Spaltprodukte mit Säure herauslösen zu können (Grind-Leach-Prozeß). Bei unbestrahltem Material erzielte man auch relativ günstige Ergebnisse, hingegen zeigten sich an bestrahltem Material untragbare Uranverluste, die durch Rückstoß- und Adsorptionseffekte am Graphit entstehen. Schwerwiegender sind jedoch die Probleme, die von den durch eine  $\text{HNO}_3$ -Graphit-Reaktion gebildeten Huminsäuren ausgehen. Sie verursachen ein starkes Schäumen in den Extraktionsapparaten und erschweren die Filtriervorgänge erheblich. Schließlich erfordern die säurehaltigen Graphitschlämme bei der Abfallkonditionierung einen großen Aufwand [56]. Ein direkter Autoklavenaufschluß graphithaltiger Brennelemente in konz.  $\text{HNO}_3$  wurde ebenfalls erfolglos ausprobiert [57].

Der besseren Überschaubarkeit halber sind alle bislang untersuchten Head-End-Alternativen noch einmal in der folgenden Tabelle zusammenfassend stichwortartig mit den wichtigsten Merkmalen dargestellt (Tabelle 1).

Aufgrund des heute vorhandenen Erkenntnis- und Erfahrungsschatzes, der vor allem auf geleistete Arbeiten in den USA und der Bundesrepublik Deutschland beruht, steht ziemlich eindeutig fest, daß das bereits in den Grundzügen skizzierte Verbrennungs-Head-End die wohl beste Lösung darstellt. Bei entsprechender Wahl der Fließbildparameter läßt sich jedes Brennelementkonzept, d. h. mit getrennten Abbrand- und Brutpartikeln oder Mischoxiden, mit und ohne SiC-Beschichtung und jeder zur Diskussion stehenden chemischen Zusammensetzung, durch das Wirbelschicht-Verbrennungs-Head-End für ein anschließendes chemisches Trennverfahren vorbereiten. Selbstverständlich bestehen gewisse Unterschiede im erforderlichen technischen Aufwand. Ein mit BISO-beschichteten Mischoxidpartikeln beladenes Brennelement läßt sich einfacher aufarbeiten als ein solches aus einem TRISO-Abbrand/Brutpartikelkonzept. Bei der Entscheidung für das optimale Brennelementsystem stehen zwar reaktorspezifische Gesichtspunkte im Vordergrund, die damit einhergehende Entsorgungsproblematik sollte dabei aber ebenfalls gebührende Berücksichtigung finden.

Im Rahmen eines deutsch-amerikanischen Kooperationsabkommens, bei dem die Firmen General Atomic Company in den USA und die NUKEM GmbH



VERFAHREN	KURZBESCHREIBUNG	BEURTEILUNG
Mechanisches Brechen und Mahlen der BE	Freilegen der Schwermetallkerne; Trennung Graphit/Schwermetall durch Sieben, Windsichten, Flotation; Auslösen in Säure GRIND-LEACH: Auslaugen der Schwermetalle mit Säure, Filtration  Druckklauung mit Säuren	Sehr unvollständige Trennung, schlechte Ausbeuten, Quervermischung  Hohe U+Th-Verluste infolge Adsorption, Rückstoßeffekten; Bildung schwer filtrierbarer organischer Huminsäuren, etc. Schwierige und gefährliche Handhabung; schlechte Verfahrensausbeuten
	CHLORINEX: Hochtemperaturchlorierung, Verflüchtigung der Aktiniden-Elemente einschließlich vieler Spaltprodukte; Auflösung in verd. Säure	Feinmahlung schwierig; problematische heiße Verfahrenstechnik, Werkstoffprobleme, Korrosion
	Verbrennen des Matrixgraphits und der PyC-Beschichtungen im Wirbelbett; Auflösen der Oxidasche in Säure Bei TRISO-Partikeln zusätzlich mech. Aufbrechen der SiC-Schalen; Nachverbrennung der inneren porösen PyC-Schicht; Abtrennen der SiC-Schalen, Auflösen in Säure	Gute Verfahrensausbeuten bei machbarer Verfahrenstechnik; aufwendige Abgasreinigung; Cl4-Problematik bei Emission von CO <sub>2</sub> Wie oben sowie aufwendigere Verfahrenstechnik, zusätzliche Probleme durch Feed/Breed-Partikelabtrennung; SiC-Waste-Behandlung
Elektrolytische und chemische Desintegration der BE	Hydrierung, Naßverbrennung und Vergasung des Kohlenstoffs; Auflösen des Rückstandes in Säure	Als Alternativverfahren zur Verbrennung von Interesse, da keine bzw. geringere Cl4-Freisetzung als CO <sub>2</sub> , sondern Fixierung im festen Kohlenstoffrückstand
	Zerlegung der BE in einem starken Säureelektrolyten durch Bildung von Graphiteinlagerungsverbindungen; Flotation, Auflösung der Schwermetalle  Zerlegung durch trockene Einwirkung von K oder Cs, Brom, FeCl <sub>3</sub> bei hoher Temperatur; Trennung durch Windsichten, Flotation, Sieben; Auflösen der Schwermetalle	Langsamer und unvollständiger Reaktionsumsatz; hoher Anfall an Sekundärwaste, schlechte Ausbeuten, schwierige Verfahrenstechnik  Langsamer und unvollständiger Reaktionsumsatz; hoher Anfall an Sekundärwaste; schlechte Ausbeuten; schwierige und gefährliche Verfahrenstechnik
	Reaktion der Schwermetallkerne mit Kohlenstoff der Matrix und Umhüllungen zu löslichen Carbid bei Temperaturen von 2700-3000 °C; anschließend Chloridverflüchtigung von U+Th-Spaltprodukten; Lösen in Säure	Schlechte U+Th-Ausbeuten; äußerst schwierige verfahrenstechnische Durchführung; unüberwindbare Material- und Korrosionsprobleme

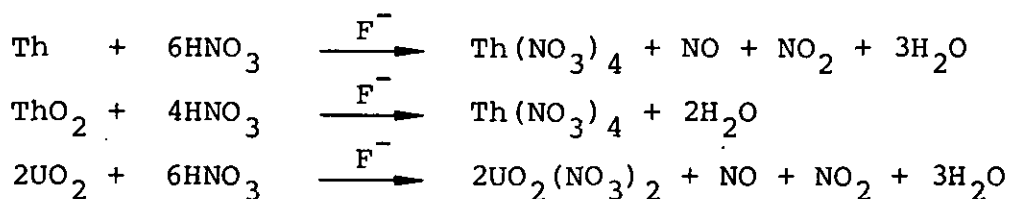
Tabelle 1: Vergleich der Head-End-Verfahren für HTR-Brennelemente

in der Bundesrepublik die wichtigsten industriellen Partner sind, werden Referenzfließbilder für eine prototypische Head-End-Anlage entworfen. Die zukünftigen Arbeiten im Rahmen dieses Projektes sind auf die Realisierung einer gemeinsamen Demonstrationsanlage ausgerichtet. In Abschnitt 3 dieser Studie werden der Stand von Wissenschaft und Technik sowie die laufenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten detailliert beschrieben.

#### 1.2.2.3 Auflösung thoriumhaltiger Brenn- und Brutstoffe

Das beste und zweckmäßigste Lösereagens stellt Salpetersäure dar, da sie ein gutes Lösevermögen aufweist und man ohnedies vorteilhafterweise die chemischen Trennungen im Nitratsystem durchführt. Während reine Uranbrennstoffe schnell und vollständig von mäßig konzentrierter  $\text{HNO}_3$  aufgelöst werden, erfordern thoriumhaltige Mischoxide oder reines Thoriumoxid den Zusatz eines Katalysators zur konz. Lösesäure. Als solcher haben sich am besten Fluorwasserstoffsäure bzw. Fluoridionen bewährt [58]. Die älteren Verfahren, bei denen eine gleichzeitige Auflösung des metallischen Umhüllungs- als auch des carbidischen oder oxidischen Brennstoffmaterials angestrebt wurde, benutzen  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$  (SULFEX-Prozeß),  $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{NO}_3$  (ZIRFLEX-Prozeß) oder eine Mischung aus  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (DAREX-Prozeß) [59]. In keinem Falle konnten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, denn eine vollständige Auflösung metallischer oder oxidischer Thoriumelemente ist nur in sog. THOREX-Reagenz möglich, einem Gemisch aus 13 M  $\text{HNO}_3$ , 0,05 M  $\text{HF}$  und 0,1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung. Der Zusatz der doppelt stöchiometrischen Menge an Aluminiumnitrat dient der Komplexierung der freien Flußsäure, um die durch sie verursachte Werkstoffkorrosion in Grenzen zu halten. Die verstärkte Korrosion durch den Fluoridkatalysator-Zusatz gegenüber reiner Salpetersäure ist ein wohl oder übel in Kauf zu nehmender Schönheitsfehler. Ein Ersatzlösungsmittel ohne diesen Nachteil ist bisher nicht bekannt geworden [60 - 62].

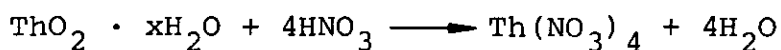
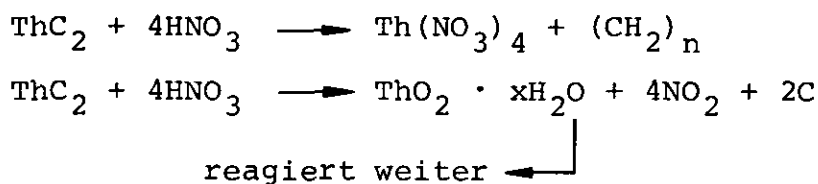
$\text{HNO}_3$  löst die Metalle und Oxide des Thoriums und Urans unter Bildung der entsprechenden Nitrate oxidierend auf, d. h., es bilden sich als Reaktionsprodukte Stickoxide und Wasser, aber kein freier Wasserstoff, was aus sicherheitstechnischer Sicht bedeutungsvoll ist:



ThO<sub>2</sub> reagiert wesentlich langsamer als Th-Metall. HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen kleiner als 13 M sind nicht imstande, keramisches ThO<sub>2</sub> aufzulösen. Hochbestrahltes Material zeigt eine raschere Auflösung als unbestrahltes. Der Einfluß von SiC-Schalen auf den Auflösungs Vorgang wurde ebenfalls untersucht und als unbedeutend gefunden [63].

Der Mechanismus der Katalysatorwirkung der Fluoridionen wird nicht einheitlich interpretiert. Bei metallischen Brennstoffen nimmt man an, daß sich unter der Einwirkung von HNO<sub>3</sub> ein oxidischer Schutzfilm an der Oberfläche ausbildet, der von den F<sup>-</sup>-Ionen weggelöst wird. Bei den oxidischen Brennstoffen ist der katalytische Wirkungsmechanismus noch nicht überzeugend erklärt [64].

Erheblich komplizierter ist die Reaktion der Carbide mit HNO<sub>3</sub> [65, 66]:



Zwischen 50 und 80 % des carbidischen Kohlenstoffs werden von stärker konzentrierter HNO<sub>3</sub> zu CO<sub>2</sub> umgewandelt, der Rest bildet Oxal- und Mellithsäure sowie einige nicht identifizierte aromatische Substanzen. Jedoch bilden sich im Gegensatz zu der Carbid-Hydrolyse in Wasser kein H<sub>2</sub>, CO oder aliphatische Kohlenwasserstoffe. Die organischen Bestandteile erschweren die Weiterverarbeitung der Lösungen. Es ist deshalb vorteilhaft, die Carbide zunächst im Head-End in die Oxide umzuwandeln wie es bei der vorgesehenen Verbrennungsstufe zwangsläufig geschieht.

Die Kinetik der Auflösung wird von einer ganzen Reihe von Parametern beeinflusst, auf die in Abschnitt 3 dieser Studie näher eingegangen wird.

#### 1.2.2.4 Behandlung der anfallenden Abgase

Es sind zwei Entstehungsquellen zu unterscheiden, bei der Verbrennung und beim Auflösenvorgang in Säure. Die jeweils anfallenden Abgase erfordern eine spezielle verfahrenstechnische Behandlung [67]. Das Abgas, das bei der Verbrennung graphithaltiger Brennelemente entsteht, enthält die drei Hauptkomponenten: Stäube, Aerosole und echte gasförmige Substanzen. Vor allem das Wirbelbettverfahren liefert einen hohen Staubaustrag, der größtenteils in Zyklonen oder Filtern abgeschieden und dann wieder in den Ofen zurückgeführt wird. Aerosole der hochsiedenden Spaltprodukte, vorwiegend ihre Oxide, können in Anteilen bis zu 1 % des Inventars ins Abgas getragen werden. Höhere Anteile für spezielle Nuklide sind unter bestimmten Bedingungen möglich. Sie haben einen unterschiedlichen Dispersionsgrad. Die Ausbildung des kolloid-dispersen Systems im Abgas wird wegen der bereits in fluid-disperser Form im Kernbrennstoff vorliegenden Spaltproduktansammlungen begünstigt. Zur Rückhaltung von Feinststäuben und Aerosolen lassen sich verschiedene Kombinationen aus Sintermetallfilter, Faserstoff- oder Elektrofilter sowie Schwebstofffilter wirksam einsetzen. Die Auswahl der Filter geschieht nach dem Beladungsgrad des Abgases an Feststoffen und dem Gaszustand, wobei die Temperatur ein wichtiger Parameter ist [68].

Der vollständige Umsatz des Graphits der HTR-Brennelemente zu  $\text{CO}_2$  und dessen Emission verursachen eine stärkere als ursprünglich angenommene radiologische Umweltbelastung durch das freigesetzte C-14 aus den Kernbrennstoffen. Zur Verminderung der Strahlenbelastung empfiehlt sich entweder eine Vorabtrennung eines Großteils des Matrixgraphits auf mechanisch-trockenem Wege mit direkter Endlagerung des Graphits oder die chemische Umsetzung des  $\text{CO}_2$ -Abgases mit Kalkmilch zu  $\text{CaCO}_3$  und dessen Ablagerung isoliert von der menschlichen Biosphäre [69].

Für eine ebenfalls erforderliche Abtrennung des radioaktiven Kr-85 aus dem Verbrennungsabgas wurde ein spezielles Trennverfahren entwickelt. Es beruht auf einer Absorption der Edelgase in flüssigem  $\text{CO}_2$  mit anschließender Rektifikation und Lagerung des abgetrennten Kr-85 bis zu dessen weitgehendem Zerfall in stabiles Rb-85 mit Hilfe des sog. AKUT- oder KALC-Verfahrens [70, 71]. Besonderer Be-

achtung bedarf auch das aus dem Thorium freigesetzte natürliche Zerfallsprodukt Rn-220, das ebenfalls zurückgehalten werden muß.

Bei der Auflösung der Brenn- und Brutstoffe in Säure werden vor allem verschiedene gasförmige Spaltprodukte ins Abgas freigesetzt. Aber auch tröpfchenförmige Aerosole entstehen in nennenswertem Umfange. Bezüglich der Brennelemente aus verschiedenen Reaktorkreislaufsystemen besteht zwar ein quantitativer, jedoch kein wesentlicher qualitativer Unterschied. Als wichtige Bestandteile im Abgas gelten: radioaktive Aerosole, Jod, Ruthenium, Krypton, Xenon evtl. Radon und Tritium. Diese flüchtigen bzw. gasförmigen Kontaminanten werden teilweise beim Zerschneiden bzw. Zerkleinern der Brennelemente, teilweise beim Auflösen in den Abgasstrom freigesetzt. Daneben enthalten die Abgasströme, je nach Entstehungsort, noch wechselnde Mengen Spülluft, Stickoxide oder andere Bestandteile. Das Prinzip eines Abgasfiltersystems, das einem Auflöser nachgeschaltet ist, zeigt die folgende Abbildung 10:

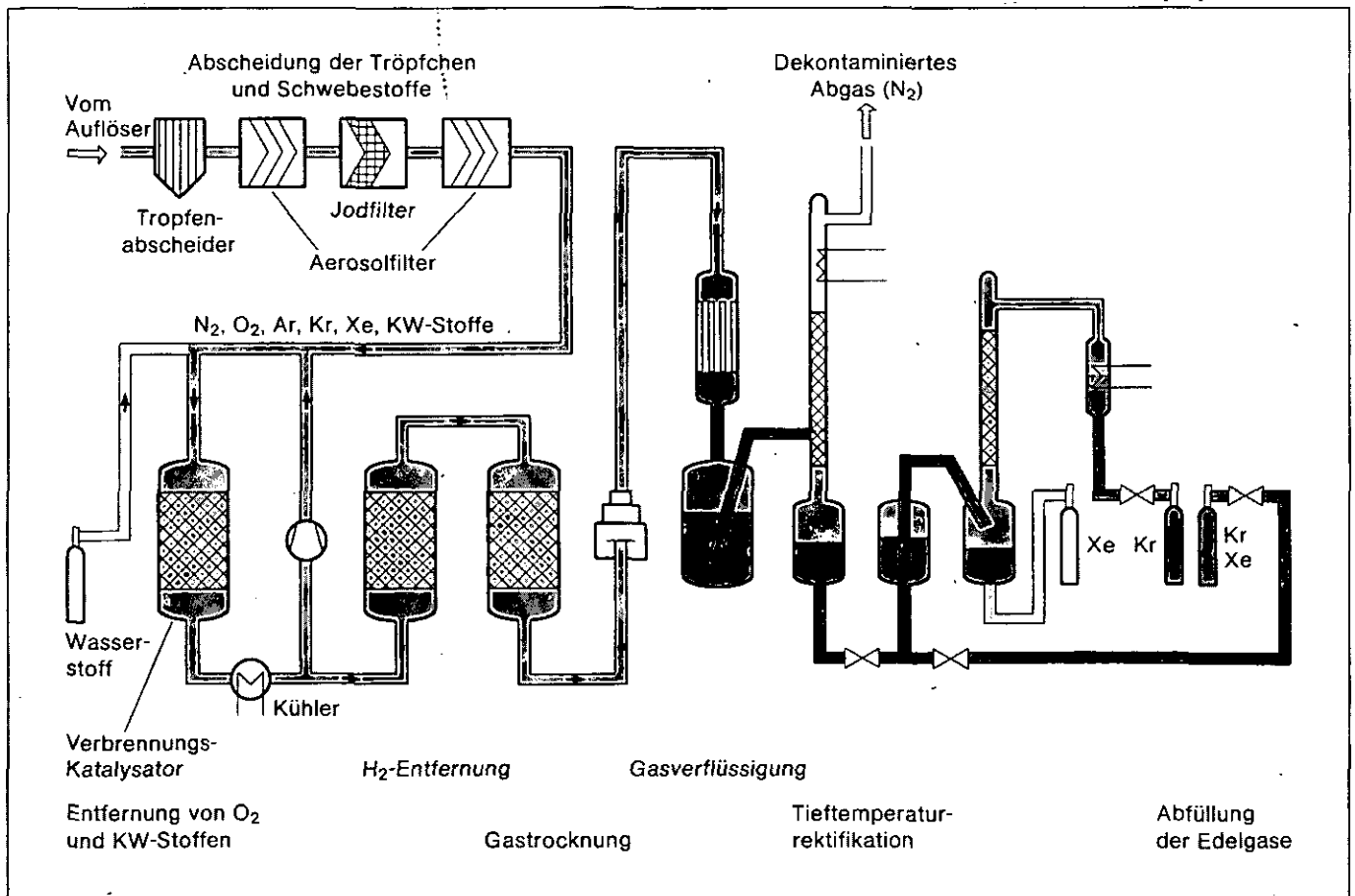


Abb. 10: Fließbild einer Anlage zur Abtrennung von Edelgasen aus dem Auflöserabgas

Das den Auflöser verlassende Abgas wird zuerst in eine mehrstufige Waschanlage geleitet. In einem ersten Waschturm werden die Stickoxide in  $\text{HNO}_3$  zurückverwandelt und in den Auflöser zurückgeführt. Dabei wird gleichzeitig auch ein Teil der radioaktiven Aerosole, des flüchtigen Ru, des Tritium-Wassers und des Jods aus dem Abgas entfernt. Auf die Gaswaschtürme folgen nach einem Naßabscheider Elektrofilter- und Schwebstofffiltersysteme, danach ein Jodfilter (mit  $\text{AgNO}_3$  imprägniertes Trägermaterial) und dann eine Tieftemperatur-Edelgasabtrennungsanlage (KRYOSEP [72]). Bei den heute in Betrieb befindlichen Anlagen werden im allgemeinen das Jod, Ruthenium sowie Aerosole durch Waschverfahren aus dem Abgasstrom entfernt, während Kr und T ohne Überschreitung der zulässigen Emissionswerte an die Umgebung abgegeben werden können. Für künftige Großanlagen wird jedoch überall eine verbesserte Abtrennung des Jods sowie eine weitgehende Rückhaltung von Kr und T für erforderlich gehalten, um einerseits lokale Überschreitungen der zulässigen Dosiswerte und andererseits langfristige Akkumulierungsrisiken zu vermeiden [73].

#### 1.2.2.5 Speiselösungseinstellung

Die dem Auflöser entnommenen Lösungen werden zunächst von evtl. vorhandenen Feststoffen durch Filtration oder durch Zentrifugieren befreit. Die klaren Lösungen erfordern noch eine Zusatzbehandlung, bevor sie in den eigentlichen chemischen Trennprozeß eingespeist werden können. Die den Auflöser verlassenden Thoriumnitratlösungen weisen eine Säuremolarität von 8 - 9 M auf. Zur Erzielung zufriedenstellender Dekontaminationsfaktoren setzt man vorteilhafterweise säureunterschüssige Speiselösungen (~ 0,15 M) für die TBP-Solventextraktion ein. Die basischen Nitrate der Spaltprodukte sind nämlich schlechter extrahierbar als die sauren Spezies.

Die Herstellung der für den THOREX-Prozeß erforderlichen, säureunterschüssigen Speiselösungen geschieht in drei Stufen:

1. Abdampfen der Säure, bis der Siedepunkt der Lösung  $135^\circ\text{C}$  erreicht hat.
2. Einblasen von leicht überhitztem Wasserdampf bei konstanter Temperatur zur Austreibung nicht metallgebundener Nitrationen (sog. Steam-Stripping).

3. Auffüllen des vorgesehenen Volumens mit Wasser, so daß die gewünschte Schwermetallionenkonzentration erreicht wird. Dieser Schritt muß der Wasserdampfdestillation ohne Abkühlen der Lösung unmittelbar folgen, um ein Auskristallisieren von Thorium- und Uranylinitrat beim Abkühlen der übersättigten Lösung zu vermeiden [39, 74, 75].

### 1.2.3 Prozeßchemie

Die Gewinnung von U-233 aus reaktorbestrahltem Thorium bzw. die Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe geschah bis heute noch nirgendwo auf kommerzieller Basis. Im Gegensatz zum Uranbrennstoffkreislauf befindet sich auch die Technologie der Wiederaufarbeitung noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Zwar hat es im Bereich militärischer bzw. unter staatlicher Aufsicht stehender Anlagen, vor allem in den USA, mehrere erfolgreiche Wiederaufarbeitungskampagnen reaktorbetrahlten Thoriums in bestehenden PUREX-Anlagen gegeben, optimierte THOREX-Anlagen spezieller Natur gibt es bisher keine auf der ganzen Welt. Aufgrund der verfügbaren Kenntnisse aus staatlich finanzierten Entwicklungsprogrammen und den in militärischen Anlagen gewonnenen Kenntnissen und Erfahrungen darf jedoch festgestellt werden, daß eine Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrenn- und Brutstoffe ebenso technisch realisierbar sein wird, wie dies im Uran-Plutoniumkreislauf bereits durch langjährigen Betrieb im industriellen Umfange bewiesen werden konnte [76, 77].

Die Aufnahme von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Wiederaufarbeitungstechnologie im Thoriumkreislauf geschah mit nur wenigen Jahren Verzögerung. Das Schwergewicht konzentrierte sich von Anfang an auf die Erprobung naßchemischer Solventextraktionsverfahren. Bereits kurz nach Ende des zweiten Weltkrieges wurde in den damaligen amerikanischen Clinton-Werken (später Oak Ridge National Laboratory) in Analogie zum sog. PUREX-Verfahren der THOREX-Prozeß für thoriumhaltige Brennelemente in seinen Grundzügen entwickelt [78]. Da für die Waffenproduktion jedoch anscheinend das Interesse ausschließlich dem Plutonium galt, wurden in der Folgezeit auf dem Gebiete des THOREX-Prozesses nur vergleichsweise geringe Aktivitäten entfaltet. Schon damals zeich-

nete sich allerdings ab, daß die Gegenstromextraktion mit Tri-n-butyl-phosphat (TBP), gelöst in einem inerten Verdünnungsmittel (Kerosin, Dodecan), wohl das aussichtsreichste Wiederaufarbeitungsverfahren sein dürfte [78, 79]. Zwar hat es später nicht an Versuchen gefehlt, nichtwässrige Verfahren anzuwenden, vor allem während der Zeit der stürmischen Entwicklung entsprechender Prozesse im Plutoniumkreislauf, in beiden Brennstoffkreisläufen zerschlugen sich jedoch die ursprünglich in diese Verfahren gesetzten Erwartungen sehr bald. Nähere Einzelheiten dazu finden sich in Kapitel 1.3 dieses Berichtes.

In den vergangenen 30 Jahren wurden an verschiedenen Stellen Überlegungen angestellt, wie man thoriumhaltige Brennelemente am zweckmäßigsten aufarbeitet und das U-233 in reiner Form zurückgewinnt. Die wenigen älteren Arbeiten befassen sich vor allem mit der Gewinnung von U-233 aus Brennelementen von Wasserreaktoren. In den USA wurden in den beiden staatlichen PUREX-Anlagen Hanford [10] und Savannah River [11] fast 900 Tonnen bestrahlten Thoriums (Metall und Oxid) in mehreren Sonderkampagnen aufgearbeitet und daraus etwa 1400 kg reines U-233 abgetrennt. Der Abbrand des zu verarbeitenden Materials lag allerdings sehr niedrig. Auch die erste auf rein privatwirtschaftlicher Basis in den USA errichtete Wiederaufarbeitungsanlage der Nuclear Fuel Services, in West Valley im Staate New York, fuhr eine Sonderkampagne mit relativ schwach abgebrannten Th/U-Brennelementen des Indian Point-1 Kernkraftwerks. Dabei wurde allerdings nur das Uran abgetrennt, auf die Wiedergewinnung des Thoriums wurde verzichtet (Anwendung des sog. INTERIM-23-Fließschemas). Über die erzielten Ergebnisse wurde offiziell nichts verlautbar, gerüchteweise hörte man von aufgetretenen erheblichen Betriebsstörungen während der Kampagne.

In neuester Zeit wurde in den USA die Nutzungsmöglichkeit der Barnwell Nuclear Fuel Plant der Allied-General Nuclear Services, AGNS, zur Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe im Rahmen des sog. Internationalen Nuclear Fuel Cycle Evaluation Programms untersucht [80]. Diese Anlage wurde ursprünglich zur kommerziellen Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus Leichtwasserreaktoren gebaut, nahm bisher ihren heißen Betrieb aber noch nicht auf. Eine in den Jahren 1975/76 durch die Industrie in Zusammenarbeit mit der KFA durchgeführte Studie über die



Einsatzmöglichkeit der Karlsruher WAK-Anlage zur Aufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe aus HTR's zeigte zwar die grundsätzliche Machbarkeit, auf der anderen Seite wurden dabei aber auch die zu erwartenden Probleme deutlich [9].

Diese Vorgehensweise, d. h. der Einsatz von LWR-Anlagen für thoriumhaltige Kernbrennstoffe, kann jedoch für kommerzielle Zwecke nicht befriedigen. Zum einen treten schwierig zu beseitigende Kontaminationen der Anlagen mit U-233 und Thorium auf, entscheidender sind die ungünstige Prozeßführung infolge unspezifisch ausgelegter Apparatedimensionen sowie die durch die Verwendung fluoridhaltiger Lösungen auftretenden Korrosionsprobleme. Beim PUREX-Prozeß bilden Uran die Haupt- und Plutonium die Nebenkomponte. Beim THOREX-Prozeß hingegen ist Thorium die Hauptkomponente, fällt jedoch im Pu-Teil der PUREX-Anlage an. Für die Nebenkomponte Uran im THOREX-Fließbild ist die PUREX-Anlage deswegen stark überdimensioniert. Ein THOREX-Fließschema läßt sich daher in einer PUREX-Anlage nur unter einer Reihe von verfahrenstechnischen Kompromissen und Nachteilen realisieren. Ein besonders schwieriges Problem stellt die Kritikalitätssicherung dar. Für kommerzielle Zwecke benötigt man in jedem Fall eigens konzipierte Anlagen [81, 82].

Neben den USA haben die Italiener in den sechziger Jahren mit starker Unterstützung durch das damalige OECD-DRAGON-Projekt große Anstrengungen zur Demonstration der Wiederaufarbeitungstechnologie thoriumhaltiger Kernbrennstoffe geleistet [4]. Die in Rotondella in Süditalien errichtete Demonstrationsanlage erfüllte die in sie gesetzten Erwartungen nur in sehr unbefriedigender Weise. Teilweise Schuld daran tragen dürften allerdings weniger technische, sondern mehr politische Dinge. Starken Auftrieb erfuhr die Entwicklung auf dem Thoriumkreislaufgebiet erst mit dem Aufkommen der fortgeschrittenen Hochtemperaturreaktorlinie in den USA und in der Bundesrepublik Deutschland.

Die wesentlichen Entwicklungsarbeiten zur Gewinnung von U-233 aus reaktorbestrahltem Thorium wurden im Oak Ridge National Laboratory in den USA geleistet. Insgesamt wurden dort in den 50er Jahren vier verschiedene Verfahren entwickelt und erprobt:

1. Hexon-<sup>233</sup>Uran-Prozeß [83]
2. Interim-<sup>233</sup>Uran-Prozeß [84]

3. THOREX-No.1-Prozeß [85]

4. THOREX-No.2-Prozeß [86]

Zur Demonstration mit echtem Material wurde schließlich nur der THOREX-No.2-Prozeß herangezogen, wenn man von der wohl fehlgeschlagenen Kampagne in der Nuclear Fuel Services Plant absieht. Die im Jahre 1955 in Oak Ridge in Betrieb genommene Pilotanlage "KILOD" arbeitete nach diesem Fließschema [87, 88]. In ihr wurden in einer 8 Monate dauernden Kampagne insgesamt 1,3 t bestrahltes  $\text{ThO}_2$  aufgearbeitet. Eine Demonstrationsanlage, die nach dem gleichen Prinzip arbeiten sollte, TRIP (Thorium Recycle Integrated Facility) genannt, wurde von der US-Firma Babcock & Wilcox geplant [89]. Sie basierte auf einem überarbeiteten Fließschema durch das Knolls Atomic Power Laboratory, dem sog. KAPL-Acid THOREX Process [90]. Gegenüber dem ORNL-Prozeß verzichtete er weitgehend auf  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  als Aussalzmittel, an seiner Stelle wird reine  $\text{HNO}_3$  verwendet, außerdem gelangt nur eine 30-Vol.-%ige TBP-Lösung gegenüber einer 42,5-Vol.-%igen zur Anwendung. Eine Pilotanlage zur Refabrikation von  $^{233}\text{U}$ -haltigen Brennstoffen der gleichen Firma wurde 1965 für einige Monate zur Herstellung von etwa 100 kg  $(\text{Th}, ^{233}\text{U})\text{O}_2$ -Brennstoff betrieben [91].

Das für HTR-Brennelemente schon seit vielen Jahren im Oak Ridge National Laboratory fertiggestellte Heißzellengebäude zur Aufnahme der sog. TURF-Anlage (Thorium-Uranium Recycle Facility) [92] steht noch immer ungenutzt. In der Bundesrepublik Deutschland befindet sich bei der KFA-Jülich eine halbtechnische Versuchsanlage für HTR-Brennelemente im Bau. Die JUPITER genannte Anlage (Jülich Pilotanlage für Thorium Element Reprocessing) hat einen Durchsatz von 2 kg Schwermetall pro Tag. Sie sollte ursprünglich im Jahre 1980 ihren heißen Betrieb mit verbrauchten Brennelementen des Jülicher Versuchskraftwerks AVR aufnehmen [93 - 95]. Wegen verschiedener Schwierigkeiten wird sich dieser Termin wohl um etwa 5 Jahre verzögern.

Eine Besonderheit stellt die Abtrennung des in der Brutkette auftretenden Zwischenglieds  $^{233}\text{Pa}$  dar, sofern kurzgekühlte Brennelemente aufzuarbeiten sind. Wegen der relativ langen Halbwertszeit von rund 27 Tagen müssen entweder mindestens einjährige Kühlzeiten in Kauf genommen werden oder aber man verzichtet auf einen Teil des erbrüteten potentiellen Spaltstoffs in Form des

noch nicht in  $^{233}\text{U}$  umgewandelten  $^{233}\text{Pa}$ . Normalerweise gelangt Protaktinium beim THOREX-Prozeß in den Spaltproduktabfall und geht somit verloren. Einen Ausweg bietet ein dem eigentlichen chemischen Trennprozeß vorgeschaltetes Vorabtrennverfahren durch selektive Adsorption des Protaktiniums an geeigneten Adsorbentien mit anschließender Elution. Die aus dem Auflöser anfallende salpetersaure Aufschlußlösung wird über eine mit gekörntem Vycorglas ( $\text{SiO}_2$ -Spezialglas mit großer Oberfläche) oder Silica-gel gefüllte Adsorptionskolonne geleitet. Protaktinium, das fast vollständig in polymeren Spezies in Lösung vorliegt, wird selektiv festgehalten, während alle übrigen Ionen das Adsorbens passieren. Anschließend eluiert man das Protaktinium mit Oxalsäure oder man wartet bis das  $^{233}\text{Pa}$  in  $^{233}\text{U}$  zerfallen ist, um dann das Uran vom Adsorbens herunterzulösen [96 - 98].

Zur wirkungsvollen Trennung verschiedener Elemente voneinander eignet sich in besonderem Maße die sog. Lösungsmittlextraktion. Die Trennung durch Verteilung auf verschiedene Phasen entsprechend einer unterschiedlichen Löslichkeit kann durch Übergang zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln geschehen. In der Wiederaufarbeitung am besten bewährt hat sich das Nitratsystem, da einmal  $\text{HNO}_3$  ein gutes Lösereagens darstellt, die Korrosionsfrage zufriedenstellend gelöst werden kann (Edelstähle sind gegen  $\text{HNO}_3$  resistent) und zum dritten gute Verteilungsgleichgewichte existieren.

Insgesamt betrachtet, stellen neutrale und teilweise auch saure Alkylphosphorsäureester die wichtigste Klasse von Extraktionsmitteln in der Kerntechnik dar. Der weitaus wichtigste Vertreter ist das Tri-n-butyl-phosphat, TBP. Die für ein gutes Extraktionsverhalten unabdingbaren Eigenschaften, wie chemische Stabilität, hohe Extraktionsstärke, Selektivität für Aktinidenelemente, gute Strahlenbeständigkeit und niedrige Herstellungskosten, werden von TBP erfüllt. Andererseits war man stets bemüht, andere, vielleicht noch bessere Extraktionsmittel ausfindig zu machen [99].

Im besonderen untersucht wurden Ketone, vor allem das in mehreren Anlagen einige Zeit eingesetzte HEXON (Methyl-iso-butyl-keton), Äther, z. B. Dibutylcarbitol im BUTEX-Prozeß in der englischen Windscale-Anlage, Chelate (z. B. Thenoyltrifluoraceton in russischen Anlagen) und Amine.

Beim Auflösen Th/U-haltiger Brennelemente in  $\text{HNO}_3$  erhält man quantitativ sechswertiges Uran in Form der Uranylionen,  $\text{UO}_2^{++}$  sowie vierwertiges Thorium. Besondere Probleme der Wertigkeits-einstellung existieren bei diesen beiden Elementen nicht. Die beim Plutonium beobachtete Neigung zur Bildung von Polymeren kennt man weder beim Uran noch beim Thorium [100].

#### 1.2.3.1 Wahl des Extraktionssystems

Der am erfolgreichsten einsetzbare Extraktionstyp basiert auf der Bildung von Anlagerungskomplexverbindungen (sog. Outer Orbital-Komplexverbindungen) [101]. Die Extraktionsfähigkeit nimmt dabei in der Reihenfolge

Aldehyde > Ketone > Ester > Säuren > Alkohole > Äther

zu.

Am besten bewährt hat sich das Nitratsystem, da einmal  $\text{HNO}_3$  ein gutes Lösereagens darstellt, die Korrosionsfrage zufriedenstellend gelöst werden kann (Edelstähle und Zirkoniummetall sind gegen  $\text{HNO}_3$  resistent infolge Bildung einer oberflächlichen Passivierungsschicht) und zum dritten hohe Verteilungskoeffizienten existieren.

#### Extraktion mit Ketonen

Das in der Frühzeit der Kernenergieentwicklung zur Reindarstellung der ersten größeren Mengen an  $^{233}\text{U}$  genutzte Verfahren verwendete Methyl-iso-butylketon,  $\text{CH}_3\text{-CO-(iso-C}_4\text{H}_9)$  als Extraktionsmittel, das handelsüblich als Hexon bezeichnet und als Lackverdünner verwendet wird.

Uran wird aus säureunterschüssiger Prozeßlösung, die  $\text{Al(NO}_3)_3$  als Aussalzmittel enthält, selektiv extrahiert. Die erzielten Dekontaminationsfaktoren lagen für die meisten Spaltprodukte bei  $10^5$  [102]. Bei der technischen Durchführung des Hexon-Verfahrens zeigten sich jedoch einige gravierende Nachteile, die schließlich zur Aufgabe führten: Einmal treten heftige Nitrierungs- und Oxidationsreaktionen des Hexons bei höheren  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen auf, zum zweiten muß ein Aussalzmittel in relativ hoher Konzentration zugesetzt werden und drittens tritt bei steigender Nitrat-

bzw.  $\text{HNO}_3$ -Konzentration eine zunehmende Extraktion der Spalt-elemente Ru, Zr und Ce auf [103]. Diese Nachteile sind charakteristisch für alle Ketone.

#### Extraktion als Chelate

Die extraktive Abtrennung von Metallionen in Chelatform hat sich technisch nicht bewährt. Ein  $\beta$ -Diketon, das Thenoyltrifluor-aceton, HTTA =  $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_4\text{H}_4\text{S}$ , besitzt für viele Elemente, darunter auch Uran und Plutonium, ein selektives Extraktionsvermögen. Obwohl in die Klasse der Ketone gehörend, basiert der hier ablaufende Extraktionsmechanismus nicht auf einer Adduktbildung, sondern er hängt von der Enolisierung ab, und die Extraktion erfolgt in der Form der Chelate. Uran-Chelate in der Enolform des HTTA zeigen eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$ . Unter bestimmten Prozeßbedingungen gelingt eine zufriedenstellende Uranabtrennung von anderen Begleitelementen, wie Thorium und Spaltprodukten. Allerdings konnten die theoretisch vorausgesagten Trennergebnisse in der Praxis nicht erzielt werden [104]. Nachteilig wirkt sich die langsame Extraktionskinetik aus, da die Enolisierungsrate des HTTA der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Unbefriedigend gelöst sind bisher auch die durch Strahlensersetzung resultierenden Probleme [105, 106].

#### Extraktion mit Alkylphosphorverbindungen

Insgesamt betrachtet, stellen neutrale und teilweise auch saure Alkylphosphorsäureester die wichtigste Klasse von Extraktionsmitteln in der Kerntechnik dar. Der weitaus wichtigste Vertreter ist das Tri-n-butylphosphat, TBP. Es erfüllt die an ein gutes Extraktionsmittel zu stellenden Anforderungen fast ideal. Trotzdem war man stets bemüht, andere, vielleicht noch bessere Alkylphosphorverbindungen ausfindig zu machen. Gesucht wurde in den vier Gruppen der Phosphate, Phosphonate, Phosphinate und Phosphin-oxide. Teilweise wurden gleiche oder angeblich sogar noch bessere Verteilungseigenschaften und eine höhere Strahlenresistenz gefunden [107 - 110]. Bei Abwägung aller Vor- und Nachteile besteht heute trotz alledem wenig Wahrscheinlichkeit, daß TBP vom ersten Platz verdrängt werden könnte.

TBP hat ungefähr das gleiche spezifische Gewicht wie Wasser. Durch Mischen mit einem spezifisch leichteren Verdünnungsmittel, vorzugsweise aliphatische, gesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Dodecan, erzielt man einen ausreichenden Dichteunterschied. TBP löst sich zu 0,6 Vol.-% in  $H_2O$ , nimmt dagegen bis zu 7 Vol.-% Wasser auf. Das aliphatische Verdünnungsmittel soll frei von aromatischen Beimengungen sein, da diese durch starke  $HNO_3$  nitrirt werden und dann mit einigen Spaltprodukten extrahierbare Komplexverbindungen bilden können. Die Grundlagen der TBP-Extraktion wurden intensiv untersucht [111].

#### Extraktion mit Äthern

Äther als Extraktionsmittel fanden zu Anfang der Wiederaufarbeitungstechnologie besondere Beachtung, da sie vielfach eine hohe Selektivität und gute Verteilungseigenschaften aufweisen. Im U-Pu-Kreislauf gelangten sogar zwei Verfahren vorübergehend zum industriellen Einsatz: der in Kanada entwickelte TRIGLY-Prozeß und der in England in der Windscale Anlage viele Jahre eingesetzte BUTEX-Prozeß (Dibutoxydiäthyläther oder Dibutylcarbitol, DBC) [112].

Untersuchungen zum Einsatz von Äthern als Extraktionsmittel in der Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brennstoffe wurden sowohl in England, in der UdSSR als auch in den USA durchgeführt [113, 114]. Polyäther zeigen sich Monoäthern wegen ihrer geringen Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit bei gleicher Extraktionsstärke überlegen. Nachteilige Eigenschaften der meisten Äther sind eine unvollständige Ru-Extraktion und die Bildung von Peroxiden unter Strahleneinwirkungen sowie beim Vorliegen höherer  $HNO_3$ -Konzentrationen. Infolge ihrer Instabilität stellen sie ein Sicherheitsrisiko dar.

#### Extraktion mit Aminen

Die Verwendung von Aminen als Extraktionsmittel in der Wiederaufarbeitung geht auf die Gewinnung von Uran und Thorium aus Erzen zurück [115]. Am besten haben sich tertiäre Amine bewährt, die, in Kohlenwasserstoffen gelöst, mit anorganischen Säuren quaternäre Alkylammoniumsalze bilden. Sie wirken quasi als flüssige Ionenaustauscher, indem sie Metallsalze in neutraler oder anioni-

scher Form zu binden vermögen [116]. Eine umfassende Beschreibung des Extraktionsmechanismus der Aktiniden mit Aminen findet sich in [117].

Eine Reihe von Aminen weist eine hohe Selektivität gegenüber Uran und Thorium auf. Die im Labor erzielten Ergebnisse waren zuerst vielversprechend. Außerdem erhoffte man sich von diesen Systemen eine höhere Strahlenresistenz als dies bei TBP der Fall ist, indem nämlich die entstehenden Radiolyseprodukte das Extraktionsverhalten des Urans und Thoriums nicht störend beeinflussen. Die hochgesteckten Erwartungen haben sich jedoch nur teilweise bestätigt. Darüber hinaus bedarf es zur wirkungsvollen Aktinidenextraktion des Einsatzes eines starken Aussalzmittels; reine  $\text{HNO}_3$  führt zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Es zeigt sich eine Abnahme der Extraktionsfähigkeit mit steigendem Molekulargewicht der Amine, andererseits eine zunehmende Löslichkeit der Amine mit abnehmendem Molekulargewicht. Sekundäre Amine extrahieren bevorzugt Thorium, während sich tertiäre Amine vorteilhafterweise für die Uranextraktion einsetzen lassen. Als sekundäre Amine wurden vor allem Di-n-octylamin und Di(tridecyl)-amin, als tertiäre Amine Tri-n-octylamin, Tricaprylamin und Tri-laurylamin eingesetzt. Die Extraktion des Urans und der Spaltprodukte sowie einiger Korrosionsprodukte (Fe, Cr) verläuft gleichsinnig mit den Prozeßvariablen: Aminkonzentration, Säurekonzentration, Aussalzmittelkonzentration und Temperatur. Das Problem einer Dreiphasenbildung tritt hier verstärkt auf; als Gegenmaßnahme wurde die Verwendung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (z. B. Trimethylbenzol) als Verdünnungsmittel empfohlen. Andererseits hat man dann unter störenden Nitrierungsreaktionen bei höheren  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen zu leiden.

Es wurden verschiedene Systeme untersucht. Das Nitratsystem fand zwar Interesse für den Laboreinsatz; zu einer industriellen Anwendung ist es nicht gekommen. Versuche im Sulfat- und Chloridsystem erfüllten ebenfalls nicht die in sie gesetzten Erwartungen [118 - 120].

### 1.2.3.2 Der THOREX-Prozeß

Für die Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brennelemente hat sich letztlich das sog. THOREX-Prozeßschema (Thorium Recovery by Extraction) allen anderen Alternativ-Methoden überlegen erwiesen. Es gleicht in seinem Prinzip dem für Leichtwasser-Reaktorbrennelemente bereits seit vielen Jahren im industriellen Einsatz befindlichen PUREX-Verfahren. Obgleich in beiden Fällen eine Gegenstromextraktion im System  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP-Dodekan}$  das Herzstück des Verfahrens bildet, bedarf es trotzdem für den jeweiligen Anwendungszweck eigens ausgelegter Anlagen. Zwar wurden in der Vergangenheit schon mehrmals größere Mengen bestrahlten Thoriums in PUREX-Anlagen in Sonderkampagnen aufgearbeitet, eine akzeptable Dauerlösung kann daraus keinesfalls gemacht werden. Zum einen treten schwierig zu beseitigende Kontaminationen der Anlagen mit  $^{233}\text{Uran}$  und Thorium auf; entscheidender ist jedoch die ungünstige Prozeßführung.

Beim PUREX-Prozeß bilden Uran die Haupt- und Plutonium die Nebenkompente. Beim THOREX-Prozeß ist Thorium die Hauptkomponente, fällt jedoch im Pu-Teil des PUREX-Verfahrens an. Für die Nebenkompente Uran im THOREX-Fließbild hingegen ist die PUREX-Anlage stark überdimensioniert. Da Thorium mit TBP schlechter extrahierbar als Uran ist, benötigt man entsprechend dem  $K_D$ -Wert pro extrahierter Metall-Molmenge mehr TBP. Der Flußanteil an Solvent ist überdies höher. Im Endeffekt bedeutet dies, daß Anlagen gleicher Größe für Thorium gegenüber Uran nur etwa die halbe Kapazität aufweisen. Ein THOREX-Fließschema läßt sich daher in einer PUREX-Anlage nur unter einer Reihe von verfahrenstechnischen Kompromissen und Nachteilen realisieren [121]. Ein Problem besonderer Art stellt dabei die Verhinderung kritischer Anordnungen in einer LWR-PUREX-Anlage dar [122].

Der THOREX-Prozeß wurde entwickelt, um Thorium, Uran und Spaltprodukte voneinander zu trennen. Der Vorläufer ist der sog. THOREX-No.1-Prozeß. Er wurde im Oak Ridge National Laboratory entwickelt und verwendete drei verschiedene Extraktionsmittel. Zuerst wurde  $^{233}\text{Pa}$  selektiv in der 1A-Extraktionsbatterie mit Dibutylcarbitol extrahiert. In einem zweiten Extraktionszyklus erfolgte mit 5 Vol.-%igem TBP eine selektive U-Abtrennung. Schließlich folgte die Th-Extraktion mit einer 45 %igen TBP-Konzentration in einem weiteren Zyklus [85]. Dieser Prozeß hat



nur akademisches Interesse erlangt, da er zu kompliziert ist. Er wurde im Jahre 1952 abgelöst durch den ORNL-THOREX-No.2-Prozeß, der heute allgemein als das THOREX-Prinzip verstanden wird [123]. Beispiel seiner erfolgreichen Anwendung ist die Wiederaufarbeitung von mehr als 350 Tonnen bestrahlten Thoriums in den beiden staatlichen amerikanischen PUREX-Anlagen in Savannah River und Hanford, die Ausbeuten von insgesamt 1,4 Tonnen reinen  $^{233}\text{U}$  erbrachten [10, 11]. Da die Abbrände des aufgearbeiteten Materials gering waren, überstieg die Urankonzentration im Thorium kaum 0,2 %. Dies wiederum bedeutet, daß man es bei der Solventextraktion praktisch nur mit einem Einkomponentensystem, nämlich Thorium, zu tun hatte. Der Einfluß des Urans auf die Thoriumverteilung [org./aq.] ist vernachlässigbar. Da das Uranylнитrat einen viel höheren Verteilungskoeffizienten als Thoriumnitrat aufweist, erfolgt auf jeden Fall eine komplette Uranextraktion zusammen mit dem Thorium. Die Verhältnisse ändern sich drastisch, wenn Uran in größeren Konzentrationen neben Thorium vorliegt.

Das im Knolls Atomic Power Laboratory überarbeitete saure ORNL-Fließbild weist zwei wesentliche Abänderungen auf: den Verzicht auf  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  als Aussalzmittel und die Verringerung der TBP-Konzentration von 42,5 Vol.-% auf 30 Vol.-%. Ersteres ist besonders bedeutungsvoll im Hinblick auf eine Reduzierung des radioaktiven Abfallvolumens. In beiden Laboratorien wurden in der Folgezeit Modifikationen und Verbesserungen vorgenommen, unter anderem, um auch höhere Urangehalte verarbeiten zu können. Es entstanden der zweizyklische, der saure und der säureunterschüssige THOREX-Prozeß [124 - 125]. Die Entwicklungen in England auf dem Gebiete der THOREX-Wiederaufarbeitung sind in [126] beschrieben, diejenigen in Indien in [127].

Ein vereinfachtes Prozeßschema, der sog. INTERIM-23-Prozeß, verzichtet auf eine Abtrennung des Thoriums, es gelangt zusammen mit den Spaltprodukten in den Abfallstrom. Das  $^{233}\text{U}$  wird selektiv mit einer 1,5 - 5 %igen TBP-Lösung extrahiert. Man erhält relativ gute Dekontaminationsfaktoren [128, 129].

Die Notwendigkeit, Brennelemente mit einem höheren Urangehalt aufzuarbeiten, ergab sich erstmalig in den USA für die erste Coreladung des Consolidated Edison Indian Point-I-Kernkraftwerks.

Die frischen Brennelemente enthielten 94 % Th und 6 % hoch angereichertes Uran. Die im Pilot-Maßstab durchgeführte Wiederaufarbeitung geschah im Oak Ridge Laboratory unter Anwendung des sauren THOREX-Fließbildes [130]. Mit ihm gelingt die Verarbeitung von Speiselösungen, die bis zu 10 % Uran enthalten. Eine typische Speiselösung hat folgende Zusammensetzung: 267 g Th/l,  $\leq 20$  g U/l,  $\sim 0,15$  M  $\text{HNO}_3$ . Extrahiert wurde mit einem Gemisch aus 30 Vol.-% TBP/Dodekan. In Rotondella/Italien wurde in den 60er Jahren eine kleinere industrielle Anlage zur Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brennelemente gebaut. Sie sollte zunächst Th-Brennelemente aus dem US-Reaktor "Elk River" aufarbeiten. Die Kampagne lief nur zögernd an und ist noch immer nicht abgeschlossen [131].

Mit der erhofften Markteinführung des gasgekühlten Hochtemperaturreaktors Anfang der 70er Jahre ergab sich die zwingende Notwendigkeit, so schnell wie möglich industrielle Kapazitäten für eine Wiederaufarbeitung ihrer thoriumhaltigen Brennelemente bereitzustellen. In der Bundesrepublik Deutschland wurden entsprechende F&E-Arbeiten Mitte der 60er Jahre in Angriff genommen, wobei man sich stark auf die bisherigen USA-Erfahrungen abstützen konnte. Die Farbwerke Hoechst optimierten in kalten und heißen Versuchen in Zusammenarbeit mit der KFA das saure THOREX-Verfahren, um hochabgebrannte HTR-Elemente mit Urangelhalten bis 20 % verarbeiten zu können [132]. Das vorgeschlagene Fließbild zeigt Abbildung 11.

Danach erscheint es möglich, bis zu 55 g U/l zusammen mit Thorium zu extrahieren und nachfolgend zu trennen [133 - 136].

Die grundsätzlichen Probleme sind beim THOREX-Prozeß kaum anders als beim PUREX-Verfahren. Die Neigung zur Bildung einer zweiten organischen Phase ist hier ausgeprägter als beim Plutoniumkreislauf [90, 137]. Es hat sich herausgestellt, daß der Verzicht auf  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  oder Alkalinitrate als Aussalzmittel einen günstigen Einfluß auf die Vermeidung der Ausbildung einer zweiten organischen Phase hat. Man kommt bei geringeren Urangelhalten mit  $\text{HNO}_3$  allein als Aussalzmittel zurecht. Man vermeidet die Belastung des Abfallstromes mit Nitratsalzen, außerdem beobachtete man mit  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  schlechtere Dekontaminationsfaktoren. Höhere Säurekonzentrationen in der Speiselösung setzen andererseits die erzielbaren Dekontaminationsfaktoren ebenfalls herab. Hat man

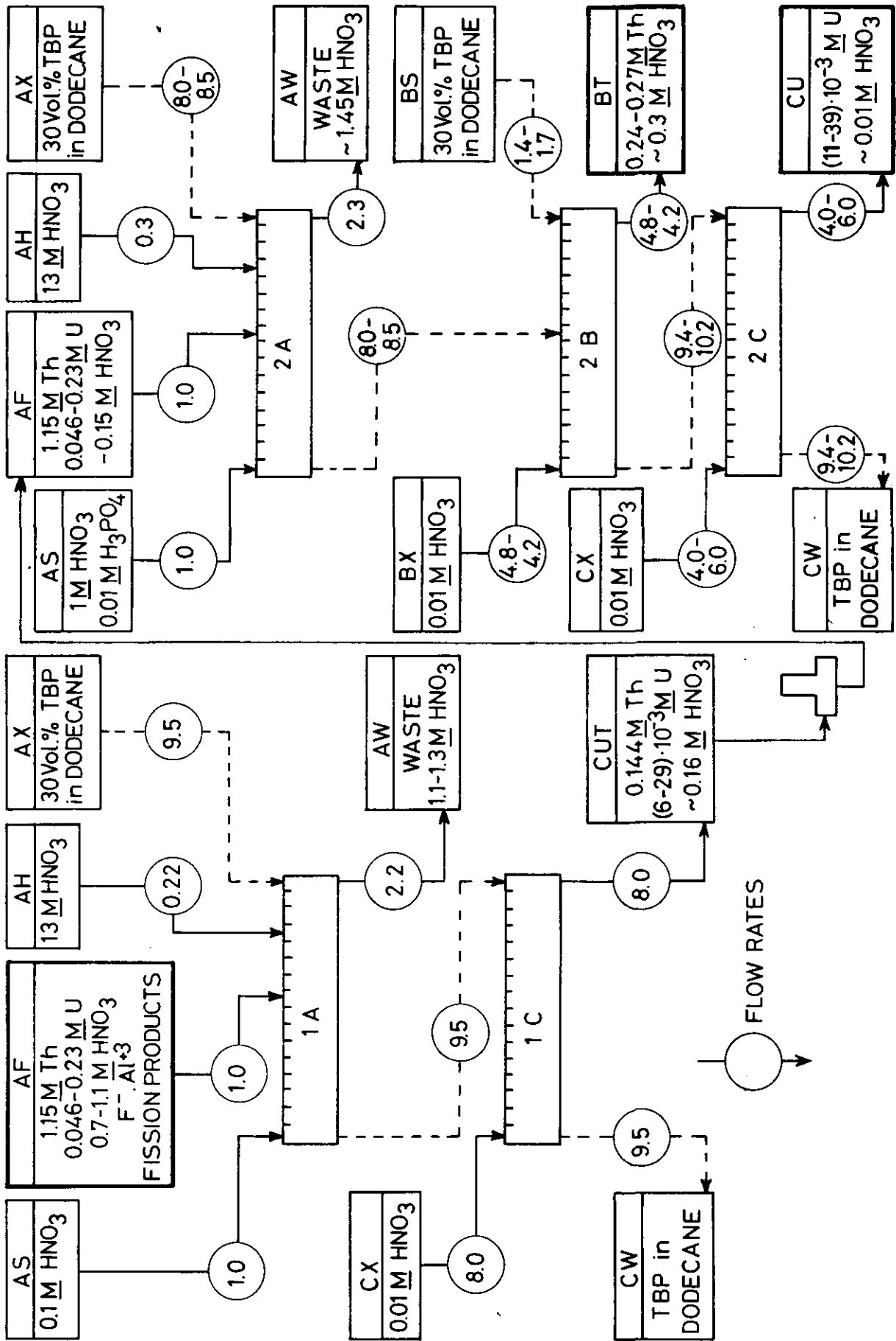


Abb. 11: Zweistufiges THOREX-Verfahren mit Co-Extraktionszyklus

Speiselösungen mit Th:U-Verhältnissen größer als 5:1 zu verarbeiten, kann man auf den Zusatz eines starken Aussalzmittels doch nicht ganz verzichten, zum mindesten in den letzten Extraktionsstufen. Andernfalls treten untragbar hohe Thoriumverluste auf [138]. Empfohlen wird deshalb ein Fließbild, das mit einer säureunterschüssigen Speiselösung startet, etwa in der 4. Extraktionsstufe 13 M  $\text{HNO}_3$  als Aussalzmittel einspeist und eine saure Waschlösung verwendet. Die Dekontaminierung von Seltenen Erden reagierte sehr empfindlich auf den Grad der Sättigung des organischen Lösungsmittels. Eine Sättigung mit Thorium unterdrückte die Extraktion der Seltenen Erden [139].

Am besten bewährt hat sich bisher in Laborversuchen ein zweizyklischer THOREX-Prozeß, bestehend aus einem Co-Dekontaminationszyklus mit saurer Speiselösung zur Verhinderung der Abscheidung von Hydrolyseprodukten und einem Verteilungszyklus mit säureunterschüssiger Speiselösung. Das schematische Flußdiagramm veranschaulicht Abbildung 12; es sollte in der Versuchsanlage JUPITER (Juelich Pilotanlage für Thorium Element Reprocessing) realisiert und erprobt werden [140 - 141].

Um hohe Dekontaminationsfaktoren für das abgetrennte Uran und Thorium zu erzielen, bedarf es eines zweiten oder sogar eines dritten Extraktionszyklusses. Eine Np/Pu-Abtrennung ist im Tail-End vorgesehen. Sie bedient sich der Extraktionschromatographie [142].

Hat man Brennelemente mit höheren Urangehalten, beispielsweise in einem sog. denaturierten Brennstoffkreislauf, aufzuarbeiten, so sind neue Fliebschemata zu entwickeln, denn jetzt hat man es mit einem Mehrkomponentensystem (Th, U, Pu, Spaltprodukte) zu tun [143]. Der Vorschlag, das Problem dadurch zu bewältigen, indem man der Speiselösung entsprechende Mengen inaktives Thorium zusetzt, um den Urangehalt auf kleiner 20 % zu drücken, ist zwar theoretisch machbar, vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet jedoch unakzeptabel.

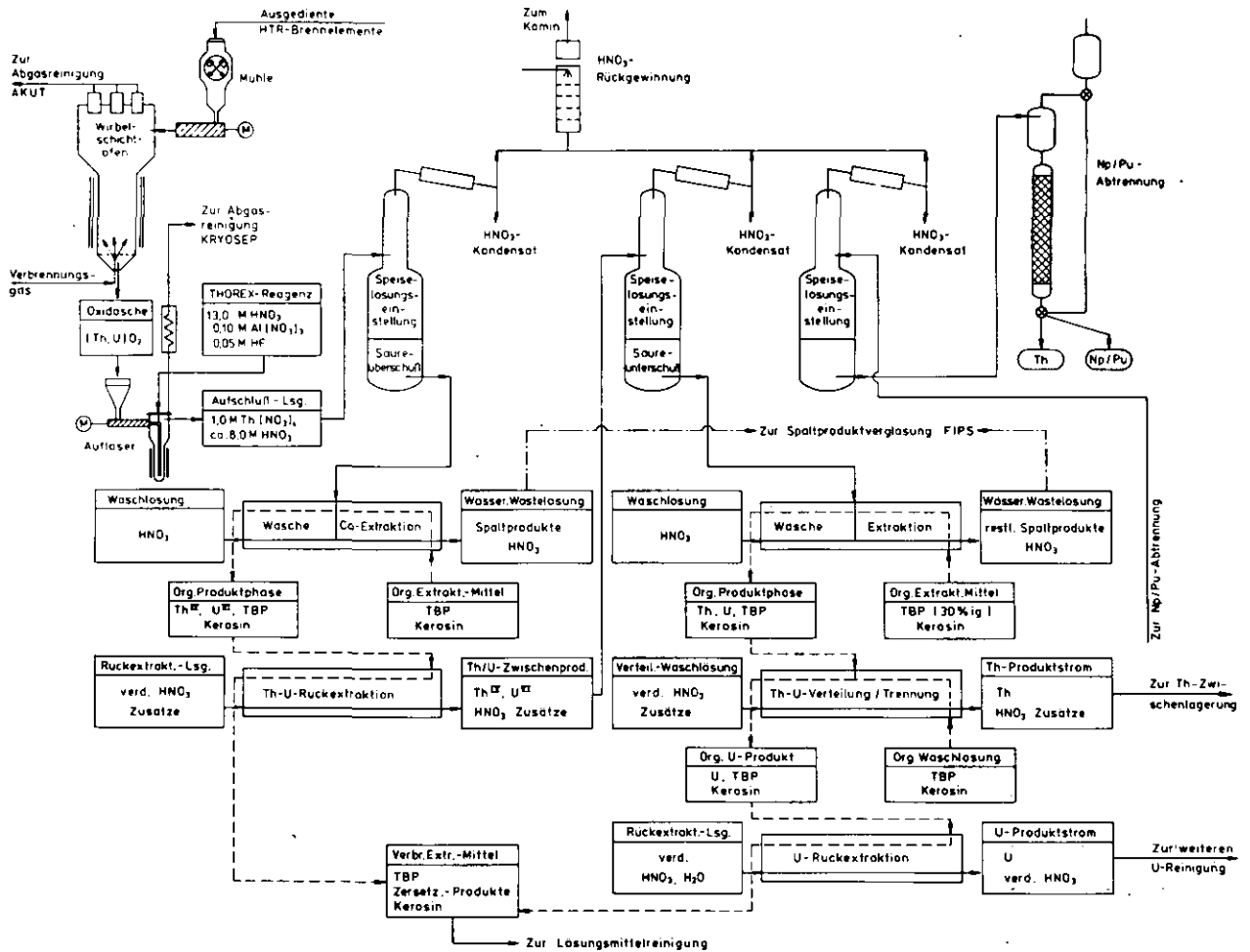


Abb. 12: Schematisches Flußdiagramm der JUPITER-Anlage einschließlich peripherer Np/Pu-Tail-End-Abtrennung unter Einsatz der Extraktionschromatographie. Das Bild zeigt einen zweizyklischen THOREX-Prozeß, bestehend aus einem Co-Dekontaminationszyklus mit saurer Speiselösung zur Verhinderung der Abscheidung von Hydrolyseprodukten und einem Verteilungszyklus mit säureunterschüssiger Speiselösung. Als Extraktoren werden luftgepulste Mischabsetzer verwendet.

### 1.2.3.3 Chemische und strahlenchemische Stabilität des Extraktionsmittels

Die hier angesprochene Problematik ist vom angewandten Brennstoffkreislauf unabhängig, sie wird ausschließlich durch die Faktoren: Säuresystem, Strahlenart und -stärke, Art des Extraktionsmittels und Art des organischen Verdünnungsmittels beeinflusst. Da heute in allen Fällen als wässrige Phase  $\text{HNO}_3$  unterschiedlicher Säurestärke bzw. Nitratsalze sowie Tributylphosphat zusammen mit Kerosin oder reinem Dodekan zum Einsatz gelangen, bestehen keine gravierenden Unterschiede zwischen dem Uran-Plutoniumkreislauf einerseits und dem Thorium- $^{233}\text{U}$ rankreislauf andererseits. Der störende Einfluß ist von gleicher Größenordnung.

Am wichtigsten ist die Stabilität des TBP gegen Hydrolyse und Radiolyse; hinzu kommt noch seine Stabilität gegenüber Oxidationsreaktionen. TBP zeigt eine weitgehende thermische Beständigkeit; mit den meisten Oxidationsmitteln reagiert es gar nicht oder nur sehr langsam bei Zimmertemperatur [144]. Eine wichtige Ausnahme bildet die schlagartige Reaktion wässriger  $\text{TBP-UO}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ -Systeme bei Temperaturen oberhalb  $135^\circ\text{C}$ , dem Siedepunkt des kristallwasserhaltigen Uranyl-nitrats. Dieser Umstand verlangt besondere Vorkehrungen beim Eindampfen entsprechender Lösungen.

Die Zersetzung des TBP zu Dibutylphosphat, HDBP, Monobutylphosphat,  $\text{H}_2\text{DBP}$ , und schließlich bis zur Phosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kann sowohl unter dem Einfluß der Strahlung als auch allein durch chemische Hydrolyse erfolgen. HDBP bzw.  $\text{H}_2\text{DBP}$  fungieren als starke Komplexbildner für die Aktiniden-elemente und können zu Produktverlusten führen. Außerdem bilden  $\text{H}_2\text{DBP}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit Zirkonium schwerlösliche Niederschläge, die sich an der Phasengrenzfläche abscheiden. Die schlammartigen Ausscheidungen werden als Crud bezeichnet, sie können zu Betriebsstörungen führen. Bisher nicht eindeutig geklärt ist die Frage, ob bei Anwendung fluoridhaltiger Lösesäure (THOREX-Reagenz) der gelöste Zircaloy-Anteil von Hüllrohrmaterial stark erhöht wird und damit zu zusätzlichen Problemen führt. Der Grad der Hydrolyse ist von verschiedenen Einflüssen abhängig, so wurde ein säurekatalysierter Effekt beobachtet. Die Hydrolyse erfolgt sowohl in saurem als auch in alkalischem Medium [145].

Radiolyse von TBP erzeugt verschiedene gasförmige Produkte, vor allem Wasserstoff, Alkane und Alkene von  $C_1$  bis  $C_4$ . Neben HDBP und  $H_2DBP$  beobachtet man größere Mengen an polymeren Spezies. Deutliche bzw. starke Abhängigkeiten zeigen sich in der Art und Menge der Zersetzungsprodukte als Funktion der Strahlendosis, Temperatur und chemischer Zusammensetzung der organischen Phase [146, 147]. Außerdem hat auch gelöster Sauerstoff einen starken Einfluß auf die HDBP-Bildung, so erklärt sich der Einfluß von Rührluft auf den Radiolysevorgang [148].

Den überwiegenden Teil der Zersetzungsprodukte stellt das HDBP dar. Die schädliche Wirkung des HDBP und  $H_2DBP$  beruht auf einer Komplexbildung mit Uran (VI) und den vierwertigen Metallionen. Schlechte Dekontaminationsfaktoren und Produktausbeuten sind die unmittelbaren Folgen. HDBP und  $H_2DBP$  müssen deshalb nach jedem Zyklus durch eine alkalische Lösungsmittelwäsche aus der organischen Phase ausgewaschen werden (Solventreinigung). Außerdem bilden sich unter Beteiligung des Verdünnungsmittels weitere Radiolyseprodukte, die z. T. ebenfalls Komplexbildnereigenschaften haben und durch die alkalische Wäsche nicht aus dem Lösungsmittel entfernt werden, sich in diesem also akkumulieren. Hierzu gehören insbesondere langkettige saure Phosphatester [149]. Analytische Verfahren zur Bestimmung der wichtigsten Radiolyseprodukte sind in [150 - 152] beschrieben.

Bei den organischen Verdünnungsmitteln besteht hinsichtlich der thermischen und radiolytischen Stabilität eine deutliche Abstufung. n-Paraffine sind beständiger als die entsprechenden iso-Verbindungen, dann folgen Naphthene vor den Olefinen. Angeblich soll die TBP-Zersetzung mit steigender Stabilität des Verdünnungsmittels zunehmen. Die primären radiolytischen Zersetzungsprodukte sind Nitro- und Carbonylverbindungen, Carbonsäuren, Nitroester etc. Über die auftretenden Sekundärprodukte sowie die ablaufenden Reaktionsmechanismen zur Komplexbildung herrschen noch viele Unklarheiten. Die Radiolyseprodukte der Verdünnungsmittel, vorwiegend organische Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, lassen sich nicht durch eine alkalische Wäsche beseitigen, sie bauen sich in der organischen Phase auf [153, 154].

#### 1.2.4 Feinreinigung der Produktströme

Anionen- und Kationenaustauscher haben schon seit jeher als selektive und wirkungsvolle TrennsUBstanzen eine verbreitete Anwendung in der Radiochemie gefunden. Der Möglichkeit einer selektiven Abtrennung von  $^{233}\text{U}$  aus reaktorbestrahltem Thorium unter Einsatz von Ionenaustauschern wurde seit Anbeginn der Kerntechnik besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Erste Vorschläge unter Einsatz von Kationenaustauschern und Silicagel sind bei [155, 156] beschrieben. Diese Methoden haben jedoch keine technische Bedeutung erlangt. Der Versuch, einen industriell brauchbaren Prozeß nach diesem Prinzip zu betreiben, stammt aus Frankreich. Das Verfahren ging von einer 8 M salzsauren Speiselösung aus. Als Austauschermaterial wurde ein Kunststoffharz mit anionischen Amino- und Oxyaminogruppen eingesetzt. Uran und Protaktinium wurden zunächst gemeinsam am Austauscher adsorbiert, um dann anschließend die beiden Elemente durch selektive Elution zu trennen. Die Verteilung von U, Pu und Th lieferte zwar sehr gute Resultate, es fehlen allerdings Angaben über die erzielbaren Spaltprodukt-Dekontaminationsfaktoren sowie über den Einfluß starker Strahlendosen [157]. Die Versuche sind nie über den Labormaßstab hinausgelangt. In Indien wurde eine U-Th-Trennung an einem anorganischen Austauscher aus Ammoniumphosphorwolframat in salpetersaurem Medium ausprobiert. Der technische Erfolg blieb auch hier versagt [158]. Weitere, im Grunde erfolglose Bemühungen galten dem Versuch der Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe durch Ionenaustausch in SalzsChmelzen, vor allem im Joint Research Centre der EURATOM in Ispra/Italien. Es hat selbst nicht an Versuchen gefehlt, elektrophoretische Verfahren zur Thorium-Uran-trennung einzusetzen. Nützlich ist diese Methode allenfalls für analytische Zwecke [159].

Ein ausschließlich auf der Basis des Einsatzes von Ionenaustauschern beruhender Wiederaufarbeitungsprozeß scheitert vor allem an der mangelnden Strahlenbeständigkeit der Austauschermaterialien. Austauscherkapazität und Selektivität nehmen ab  $10^7 - 10^8$  rad empfangener Strahlendosis rasch ab und machen die Harze unbrauchbar [160 - 162]. Außerdem stört die radiolytische Gasentwicklung einen praktischen Säulenbetrieb erheblich.

Eine Besonderheit im Th- $^{233}\text{U}$ -Kreislauf stellt die Abtrennung des



in der Brutkette auftretenden  $^{233}\text{Pa}$  dar, sofern kurzgekühlte Brennelemente aufzuarbeiten sind. Ohne besondere Vorkehrungen gelangt Protaktinium beim THOREX-Prozeß in den Spaltproduktabfall. Einen Ausweg bietet eine Pa-Vorabtrennung von der TBP-Solventextraktion. Drei verschiedene Methoden wurden dafür vorgeschlagen, wovon nur die erstere echt brauchbar ist:

1. Selektive Adsorption/Desorption an oberflächenaktiven Adsorbentmaterialien wie Silicagel oder Vycorglas [163].
2. Sorption/Desorption an einem Anionenaustauscher aus 6 - 8 M salzsauren Lösungen unter Zuhilfenahme von Fluoridionen zur Komplexierung des Protaktiniums [164].
3. Adsorptive Braunstein-Mitfällung [165].

Von großer Bedeutung sind Ionenaustauscher- und Sorptionsverfahren hingegen im sog. Tail-End der Wiederaufarbeitung. In der Feinreinigung der durch Solventextraktion vorgetrennten U- und Th-Produktströme leisten Ionenaustauscherverfahren ausgezeichnete Dienste. In ihrer Leistungsfähigkeit zur Beseitigung hartnäckiger Spaltproduktspuren sind sie an dieser Stelle unübertroffen. Der Strahlenpegel ist inzwischen soweit reduziert, daß ein vielzyklischer Prozeßablauf ohne ernste Kapazitäts- und Selektivitätseinbußen möglich ist. Neben der Feinreinigung erzielt man mit dem Adsorptions-Desorptionsvorgang gleichzeitig eine Konzentration der Wertstoffe. Ein nicht unerheblicher Dekontaminationseffekt wird öfters durch eine Filterung der Lösungen im Austauscherbett bewirkt. Die als Feststoffe oder Kolloide in Lösung befindlichen Verunreinigungen werden entweder auf rein mechanischem Wege, oder durch adsorptive Kräfte am Adsorbens zurückgehalten [166, 167].

In den üblichen THOREX-Prozeßfließbildern wird der die Rückextraktionskolonne verlassende U-Strom zuerst über eine Silicagelkolonne geleitet, um Spurenverunreinigungen von Pa, Zr, Nb und evtl. Ru zu entfernen. Dann folgt eine kleine Kationenaustauscherkolonne, in der an einem sulfonierten Harz (z. B. DOWEX-50) Reste von Th-Ionen und Korrosionsprodukte festgehalten werden. Schließlich wird der verdünnte wässrige Uranstrom mit Hilfe einer großen Kationenaustauscherkolonne aufkonzentriert. Die Beladung erfolgt aufsteigend mit einer Lösung der ungefähren Zusammensetzung: 0,4 g U/l und 0,02 M  $\text{H}^+$ . Die im Durchlauf gefundene Urankonzentration war  $< 0,00001$  g/l. Das aus der Lösung am Harz aufgenommene Uran wird

periodisch in konzentrierter Form mit 6 M  $\text{HNO}_3$  oder aus einer Mischung aus 2 M Ammoniumacetatlösung und 0,4 M Essigsäure eluiert. Es werden zwei Kolonnen alternativ betrieben. Höhere Betriebstemperaturen (ca.  $70^\circ\text{C}$ ) üben einen günstigen Einfluß auf die Trennergebnisse aus. Im Eluat erreicht man eine U-Konzentration von  $\sim 90$  g/l. Die im Tail-End erzielbaren zusätzlichen Dekontaminationsfaktoren liegen zwischen 10 und 100. Eine Thoriumfeinreinigung wurde ebenfalls unter Einsatz eines Anionenaustauschers erprobt [168, 169].

Eine Sonderform des Ionenaustauschers ist die Extraktionschromatographie. Sie stellt eine Kombination aus Solventextraktion und Adsorptionschromatographie dar. Es gelten deshalb für die Verteilung ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie bei der Solventextraktion. Die stationäre Phase bildet in der Regel eine körnige Träger-substanz, die mit einer organischen Phase benetzt, d. h. beladen ist. Mobile Phase ist normalerweise ein wässriges Lösungsmittel. Die Extraktionschromatographie hat sich erst neuerdings für eine wirkungsvolle Feinreinigung in der Kerntechnik empfohlen [170]. Eingesetzt wurde sie bisher ausschließlich für Stofftrennungen im Labormaßstab. Besondere Bedeutung haben derartige Verfahren bei der Reinisolierung einiger Transuranelemente erlangt [171].

Ein erster Anwendungsvorschlag der Extraktionschromatographie für die Kerntechnik stammt aus Schweden. Vorgesehen war eine Stoffverteilung zwischen der mobilen organischen Solventphase und einer stationären Wasserphase, die an Silicagel adsorbiert ist. Es war sogar geplant, eine Pilotanlage nach diesem Prinzip, genannt SILEX, in Kjeller/Norwegen zu bauen [172].

Das Verfahren wurde in der KFA erneut für einen Einsatz im HTR-Brennstoffkreislauf aufgegriffen [173]. Der Verfahrensvorschlag beruht darauf, daß die vierwertigen Aktiniden in salpetersaurem Medium Nitratokomplexe bilden, die mit Tri-n-octylamin (TOA) stabile Komplexe eingehen. Die Prozeßströme werden durch eine Trennsäule geleitet, in der ein fester polymerer Trennkörper mit TOA beladen ist. Dabei werden die Hexanitratokomplexe der vierwertigen Aktiniden an das TOA gebunden und auf der Säule adsorbiert. Entsprechend den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der verschiedenen Elemente resultiert eine kürzere oder längere

Retardierung an der Austauschersäule. Durch Aufsammeln einzelner Fraktionen gelingt eine Stofftrennung [173 - 175].

LITERATUR ZU KAPITEL 1.2

- [1] A.R. Irvine, A.L. Lotts: Criteria for the Design of the Thorium Fuel Cycle Development.  
ORNL-TM-149 [1962] 80
- [2] R.H. Rainey: Differences in the Removal of Activity from an Irradiated Thoria/Urania slurry and from a slurry Containing Adsorbed Activity.  
Nucl. Sci. Eng. 18 [1964] 530-531
- [3] G. Orsenigo: Thorium-Uranium Fuel Cycle in Italy.  
IAEA-Technical Rep. Ser. 52 [1966] 127-137
- [4] G. Calleri, S. Cao, M. Fiorelli, G. Orsenigo, U. Piotti, C. Vallone: Italian Progress Report on Reprocessing of Irradiated Fuel.  
Proc. Fourth Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 8 [1972] 375-394
- [5] A.C. Schafer, Jr.: Reprocessing of ELK River Reactor Fuel in the ITREC Plant.  
Reactor & Fuel Reprocessing Techn. 12 [1969] 243-263
- [6] S.L. Reese, P. Burn, S.E. Donelson, K.G. Steyer: Feasibility Study for Reprocessing HTGR Fuel Based on Using the Nuclear Fuel Services, Inc., Reprocessing Plant.  
GAMD-6360 [1964] 67
- [7] J.J. Shefcik: Reprocessing HTGR HEX Block Fuels at the Nuclear Fuel Services Plant.  
GAMD-7657 [1967] 62
- [8] N. Srinivasan, M.N. Nadkarni, G.R. Balasubramanian, R.T. Chitnis, H.R. Siddiqui: Pilot Plant for the Separation of U-233 at Trombay.  
BARC-643 [1972] 38

- [9] H.H. Hoffmann, Verfasser, et al.: Konzeptstudie "Prototypanlage zur Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen auf dem Gelände der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe" (NUKEM, KfK, KFA, GWK).  
Bericht NUKEM-273 [1976] 365
- [10] R.L. Walser, R.R. Jackson: PUREX Process Operation and Performance 1970 Thoria Campaign.  
ARH-2127 [1977] 82
- [11] D.A. Orth: Savannah River Plant Thorium Reprocessing Experience.  
Nuclear Technology 43 [1979] 63-77
- [12] B.F. Roth: Stand der Entwicklung auf dem Gebiet des äußeren HTGR-Brennstoffkreislaufs mit Th-U-Zyklus.  
Atom und Strom 17 [1971] 30-40
- [13] G.D.C. Short, G. Orsenigo, E. Romberg: Reprocessing of Uranium-Thorium Fuel for High-Temperature Gas-Cooled Power Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 617-652
- [14] J.T. Roberts, L.M. Ferris, E.L. Nicholson, R.H. Rainey, C.D. Watson: Reprocessing Methods and Costs for Selected Thorium-Bearing Reactor Fuel Types.  
IAEA-Technical Rep. Ser. No. 52 [1966] 313-352
- [15] M.E. Whatley, W.L. Carter, R.B. Lindauer, L.E. McNeese, C.D. Scott, J.R. Hightower: Engineering Development of On-Site Processing for Molten-Salt Breeder Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 653-669
- [16] F.F. Blankenship: Chemical Separation in Molten Fluorides.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 647-668
- [17] E.L. Nicholson, L.M. Ferris, J.R. Flanary, J.H. Goode, B.A. Hannaford, J.W. Landry, J.G. Moore, R.H. Rainey, C.D. Watson, H.O. Witte: Recent Developments in Thorium Fuel Reprocessing.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 589-616

- [18] E.C. Moncrief, C.A. Burkart, D.A. Nitti:  
Thorium Fuel Separation Engineering Studies.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 509-536
  
- [19] L.H. Brooks, A.L. Lotts, R.G. Wymer: Progress in  
Thorium-Uranium-233 Reprocessing-Refabrication Technology.  
CONF-740501 [1974] 257-267
  
- [20] E.R. Merz, G. Kaiser, E. Zimmer:  
Progress in the Th-<sup>233</sup>U Recycle Technology.  
CONF-740501 [1974] 268-287
  
- [21] A.L. Lotts, J.H. Coobs: HTGR Fuel Cycle Technology.  
ORNL-TM-5501 [1976] 48
  
- [22] W.D. Burch, A.L. Lotts: Developments in Reprocessing  
Technology for Fuels for High-Temperature and Fast  
Breeder Reactors.  
Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle,  
Salzburg [1977] IAEA-CN-36/14
  
- [23] G. Kaiser, E. Merz, E. Zimmer, H. Pirk, J. Baier:  
Status of Reprocessing Technology in the HTGR Fuel Cycle.  
Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle,  
Salzburg [1977] IAEA-CN-36/112
  
- [24] R.E. Blanco: Preparation of Power Reactor Fuels for  
Reprocessing by Solvent Extraction.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 2  
[1958] 223-245
  
- [25] C.M. Slansky in: J.J. Flagg "Chemical Processing of  
Reactor Fuels - Preparation of Fuels for Reprocessing -"  
Academic Press, New York [1961] 75-124
  
- [26] J.T. Long: Spent Fuel Dissolution.  
Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing.  
Gordon & Breach, New York [1967] 273-325

- [27] R.G. Wymer, R.E. Blanco:  
Uranium-Aluminum Alloy Dissolution.  
Ind. Eng. Chem. 49 [1957] 59-61
  
- [28] B.C. Finney, B.A. Hannaford: SULFEX-Process:  
Engineering-scale semicontinuous decladding of un-  
irradiated stainless steel-clad  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ .  
ORNL-3072 [1961] 32
  
- [29] L.M. Ferris, A.H. Kibbey: SULFEX-THOREX and DAREX-THOREX  
Processes for Dissolution of Consolidated Edison Power  
Reactor Fuel; Laboratory Development.  
ORNL-2934 [1960] 27
  
- [30] R.M. Adams, A. Glassner:  
Reactor development program progress report.  
ANL-7003 [1965] 87
  
- [31] J.L. Swanson: The selective dissolution of zirconium  
or Zircaloy cladding by the ZIRFLEX process.  
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 17 [1958] 154-161
  
- [32] O. Tjalldin: The THERMOX Process.  
AE-120 [1963]; Britisches Patent 997,355 [1965]
  
- [33] H.T. Hahn, E.M. van der Wall: Salt-Phase Chlorination  
of Reactor Fuels. Parts I and II.  
IDO-14478 [1959] 23; IDO-14525 [1960] 25
  
- [34] E.L. Nicholson, L.M. Ferris, J.T. Roberts:  
Burn-leach process for graphite-base reactor fuels  
containing carbon-coated carbide or oxide particles.  
ORNL-TM-1096 [1965] 27
  
- [35] J. Bohnenstingl, H. Gebhardt, M. Laser, G. Loßmann:  
CHLORINEX-Entwicklung eines Verfahrens zur Hochtempe-  
raturchlorierung von thoriumhaltigen Kernbrennelementen  
als Head-End-Stufe der Wiederaufarbeitung.  
JÜL-1129-CT [1974] 52

- [36] T.A. Gens: New Developments in Uranium-Zirconium Alloy Fuel Reprocessing.  
Nucl. Sci. Eng. 9 [1961] 488-494
- [37] C.M. Slansky, K.L. Rohde, H.T. Hahn: Review of Research and Development at the Idaho Chemical Processing Plant on the Electrolytic Dissolution of Nuclear Fuel.  
IDO-14535 [1961]
- [38] J.G. Wurm, M. Payrisset: Liquid Metal Decanning of Highly Irradiated  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ /Stainless Steel Clad Fuel.  
IAEA-Techn. Rep. 115 [1970] 167-200
- [39] R.E. Blanco: Dissolution and Feed Adjustment.  
Symp. on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brüssel/Belgien, TID-7534, BK 1 [1958] 22-44
- [40] P.W. Smith: The ZIRFLEX Process Terminal Development Report.  
HW-65979 [1960] 51
- [41] R.A. Ewing, H.B. Brugger, D.N. Sunderman: SULFEX-THOREX and DAREX-THOREX Dissolution of High-Burnup Consolidated Edison Reactor Fuel.  
BMI-1560 [1961] 43
- [42] R.E. Blanco, L.M. Ferris, C.D. Watson, R.H. Rainey: Aqueous processing of thorium fuels.  
Proc. Thorium Fuel Cycle Gatlinburg/Tenn., TID-7650, BK. 1 [1963] 384-435
- [43] K. Hartmann: Entwicklung eines trocken-mechanischen Verfahrens zur Trennung einer Mischung zweier gleichartiger Kornkollektive aus Abbrand- und Brutpartikeln für Hochtemperaturreaktoren.  
JÜL-1592 [1979] 151
- [44] R. Böhnert, G. Kaiser, H. Pirk, U. Tillessen: HTR-Verbrennungs-Head-End, Gegenüberstellung des Schacht- und Wirbelschichtverfahrens.  
JÜL-1152 [1975] 47



- [45] H. Pirk, U. Tillessen: Kontinuierliches Verbrennungsverfahren als Head-End zur Wiederaufarbeitung von Brennelementen für Hochtemperaturreaktoren.  
Kerntechnik 14 [1972] 158-161
- [46] H. Barnert-Wiemer, J.W. Snider, D.C. Watkin:  
An evaluation of HTGR fuel primary burning.  
ORNL-TM-4520 [1974] 158
- [47] F. Schytil: Wirbelschichttechnik.  
Springer Verlag, Berlin [1961] 120
- [48] R. Böhnert, G. Kaiser, E. Merz: Process parameters of fluidized-bed burning of graphite from HTGR fuel elements.  
Advances in Chemistry Ser. No. 133, Chem. Reaction Eng. II [1974] 25-33
- [49] R. Böhnert: Entwicklung eines Verfahrens zur Verbrennung des Graphits bestrahlter Brennelemente von Hochtemperaturreaktoren in einer inertstofffreien Wirbelschicht.  
JÜL-1041-CT [1974] 115
- [50] R.T. Stula, D.T. Young, J.R. Rode:  
Primary Burner Development Report.  
GA-A-14643 [1977] 173
- [51] M. Münster, R. Böhnert, H. Bonka: Theoretische Untersuchungen zur Kritikalität von Wirbelschichtöfen für HTR-Brennelemente.  
JÜL-1350 [1976] 77
- [52] H. Tischer: Die Wirbelschichtverbrennung des Brennelementgraphits im Überdruck in einer Großanlage zur Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus Hochtemperaturreaktoren.  
JÜL-1574 [1979] 137
- [53] H.J. Riedel, E. Merz: Aufschluß von beschichteten Kernbrennstoffpartikeln in oxidierenden Alkalisalzschmelzen.  
Nukleonik 11 [1968] 32-38

- [54] J. Hartwig, K.H. Ulrich: Aufarbeitung bestrahlter, thoriumhaltiger Kernbrennstoffe.  
Techn. Mitteil. Krupp Forschungsber. 27 [1969]' 27-36
- [55] E. Merz, H. Scharf: Zum Verhalten von Spalt-Cäsium in graphithaltigen Brennelementen.  
Kernenergie 17 [1971] 287-292
- [56] M.J. Bradley, L.M. Ferris: Recovering Uranium from Graphit Fuel Elements.  
Ind. Eng. Chem. 53 [1961] 279-281
- [57] J.T. Roberts, L.M. Ferris, E.L. Nicholson, R.H. Rainey, C.D. Watson: Reprocessing Methods and Costs for Selected Thorium-Bearing Reactor Fuel Types.  
ORNL-TM-1139 [1965] 51
- [58] J.H. Goode, J.R. Flanary: Dissolution of irradiated stainless steel-clad  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  in fluoride-catalysed nitric acid solutions: Hot cell studies on pelletized, ARC-fused, and sol-gel derived oxides.  
ORNL-3725 [1965] 23
- [59] D.L. Foster, J.E. Savoleinen, R.G. Wymer: Nuclear Reactor Fuel Dissolution.  
Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 9 [1956] 546-550
- [60] I. Wells, C.M. Nicholls: Pilot Plant Experience in the Extraction of Uranium-233.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 1 [1956] 223-241
- [61] A.T. Gresky: The Separation of  $^{233}\text{U}$  and Thorium from Fission Products by Solvent Extraction.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 1 [1956] 212-222
- [62] F.G. Bodewig, G. Kaiser:  
Dissolution of HTGR-fuel in nitric acid solutions.  
JÜL-733-CT [1971] 23

- [63] E. Zimmer, G. Schröder, H.J. von Wachtendonk:  
Verfahrenstechnische Probleme der Wiederaufarbeitung.  
JÜL-CONF-30 [1979] 28-41
  
- [64] L.M. Ferris: Acid Leaching of Products from the Fluidized-  
Bed Combustion of Graphite-Base Reactor Fuels and the  
HF-O<sub>2</sub> Disintegration of Stainless-Steel and Zirconium-  
Clad Oxide Fuels.  
ORNL-3876 [1965] 31
  
- [65] L.M. Ferris, K.S. Warren, J.W. Ullmann:  
Combustion - Dissolution Experiments with Irradiated  
Graphite-Base Reactor Fuel Containing Carbon-Coated  
Thorium-Uranium Dicarbide Particles.  
ORNL-TM-688 [1963] 14
  
- [66] J.R. Flanary, J.H. Goode, M.J. Bradley, J.W. Ullmann,  
L.M. Ferris, G.C. Wahl:  
Hot-cell studies of aqueous dissolution process for  
irradiated carbide reactor fuels.  
ORNL-3660 [1964] 33
  
- [67] R. Böhnert: Die Behandlung flüchtiger Radionuklide in  
Wiederaufarbeitungsanlagen für Kernbrennstoffe.  
JÜL-1089-CT [1974] 19
  
- [68] H. Beaujean, P. Filß, U. Grahmann, M. Laser, E. Merz,  
U. Tillessen: Reinigung der Verbrennungsabgase bei der  
Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen.  
JÜL-925-CT [1973] 98
  
- [69] P.C. Schmidt: Alternativen zur Verminderung der C-14  
Emission bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen.  
JÜL-1567 [1979] 108
  
- [70] H. Barnert-Wiemer, R. Böhnert: Kosten des Verbrennungs-  
Head-Ends einschließlich Kr-Abtrennung bei der Wieder-  
aufarbeitung von HTR-Brennelementen.  
JÜL-1320 [1976] 57

- [71] R.W. Glass, P.A. Haas, R.S. Lowrie, M.E. Whatley:  
HTGR Head End Processing: A Preliminary Evaluation  
of Process for Decontaminating Burner Off-Gas.  
ORNL-TM-3527 [1972] 53
  
- [72] J. Bohnenstingl, M. Heidendael, M. Laser, St. Mastera,  
E. Merz: Cryogenic separation of krypton and xenon from  
dissolver off-gas.  
Proc. IAEA-Symp. Vienna: STI/PUB/433 [1976] 129-138
  
- [73] H. Schnez: Behandlung und Abtrennung der radioaktiven  
Spaltprodukte Tritium, Edelgase und Jod in Kernbrenn-  
stoffwiederaufarbeitungsanlagen.  
JÜL-1223 [1975] 124
  
- [74] H. Schnez: Einstellen von thoriumhaltigen Kernbrennstoff-  
lösungen auf Tri-n-Butylphosphat-Extraktionsbedingungen.  
Diplomarbeit RWTH-Aachen, KFA-ICT-IB [1972] 76
  
- [75] C.A. Brown: Solvent Extraction and Feed Preparation for  
HTGR Fuel Reprocessing-Interim Development Report.  
GA-A-13858 [1976] 51
  
- [76] F.R. Bruce, E.M. Shank, R.E. Brooksbank, J.R. Parrott,  
G.S. Sadowski: Operating Experience with two Radio-  
chemical Processing Pilot Plants.  
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 17 [1958] 49-72
  
- [77] E. Merz, G. Kaiser: Stand der Entwicklungsarbeiten zur  
HTR-Wiederaufarbeitung.  
Reaktortagung Düsseldorf, ZAED-Karlsruhe [1976] 331-334
  
- [78] F.L. Culler: Reprocessing of Reactor Fuel and Blanket  
Materials by Solvent Extraction.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 1  
[1956] 172-194

- [79] P. Regnaut, P. Faugeras, A. Brut, R. Helou, A. Redon: The Processing of Irradiated Uranium on the Fontenay-aux-Roses Pilot Plant. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 74-85
- [80] J.A. Buckham: The Barnwell Nuclear Fuel Plant Status. Proc. AIF-Fuel Cycle Conf., New York [1978] 15
- [81] J.M. Boswell, R.D. McCrosky, J.T. Stringer, W.K. Woods: Production of  $^{233}\text{U}$  with low  $^{232}\text{U}$  content. USAEC-CONF-660524 [1968] 745-763
- [82] H.C. Rathvon, A.G. Blasewitz, R. Maher, J.C. Eargle, Jr., A.E. Wibble: Recovery of  $^{233}\text{U}$  from irradiated Thoria. USAEC-CONF-660524 [1968] 765-824
- [83] D.E. Ferguson, E.L. Nicholson: Summary Report for the 23 Pilot Plant Program. ORNL-715 [1950] 60
- [84] A.T. Gresky: Progress Report, Laboratory Development of the THOREX-Process. ORNL-1367 [1953], siehe auch C.D. Hylton: ORNL-1425 [1952] (Classified) Kurzfassung in Reactor Handbook, Vol. II, Fuel Reprocessing, Interscience Publishers, Inc., New York [1961] 211-214
- [85] A.T. Gresky: Solvent Extraction Separation of  $^{233}\text{U}$  and Thorium from Fission Products by Means of Tributyl Phosphate. Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 9 [1956] 505-510
- [86] T.H. Sidall III: A Rationale for the Recovery of Irradiated Uranium and Thorium by Solvent Extraction. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 339-347

- [87] E.M. Shank: Operation of the THOREX Pilot Plant with highly Irradiated Thorium.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 2  
[1956] 279-301
- [88] R.E. Brooksbank, J.P. Nichols, A.L. Lotts:  
The impact of KILOROD operational experience on the design of fabrication plants for  $^{233}\text{U}$ -Th fuels.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 321-340
- [89] E.C. Moncrief, G. Schileo: Recycle of Thorium Fuel for Heavy-Water Moderated Organic-Cooled Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 157-184
- [90] W.O. Haas, Jr., D.J. Smith: THOREX Process Development at KAPL.  
KAPL-1306 [1956] 67
- [91] J.M. Kerr, L.D. Barnes, J.W. Ryon: Direct fabrication of  $^{233}\text{U}$  fuel elements.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 537-545
- [92] J.D. Sease, R.B. Pratt, A.L. Lotts:  
Remote Fabrication of Thorium Fuels.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 341-357
- [93] G. Kaiser, E. Merz, P. Sckuhr: Design of a Pilot Plant for Reprocessing of HTGR-Fuels.  
Trans. Am. Nucl. Soc. 14 [1971] 79-81
- [94] G. Kaiser, J. Wolf, H. Ahlers, G. Meinhardt: Verfahrenstechnische und kerntechnische Aspekte bei Auslegung, Fertigung und Montage von Komponenten des chemischen Prozeßteils der Versuchsanlage JUPITER.  
Kerntechnik 20 [1978] 550-555
- [95] E. Merz in: C. Keller und H. Möllinger Kernbrennstoffkreislauf, Bd. I, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg. Brennstoffkreislauf beim gasgekühlten Hochtemperaturreaktor [1978] 219-243

- [96] O. Coenegracht: Entwicklung eines Verfahrens zur adsorptiven Protaktiniumabtrennung aus Reaktorbrennstofflösungen. JÜL-822-CT [1972] 67
- [97] O. Coenegracht, G. Kaiser, E. Merz:  
Abtrennung von Protaktinium aus salpetersauren Kernbrennstofflösungen durch Adsorption an Vycor-Glas. Kerntechnik 14 [1972] 526-532
- [98] E. Zimmer, H. Ringel: Kontinuierlich arbeitende Sorptions/Desorptions-Kolonnen für die Abtrennung von Protaktinium aus Kernbrennstofflösungen. Chemie-Ing. Techn. 47 [1975] 710-712
- [99] I. Wells, D. Pepper in: J.F. Flagg "Chemical Processing of Reactor Fuels". Academic Press, New York [1961] 305-347
- [100] K.A. Kraus: Hydrolytic Behaviour of the Heavy Elements. Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 7 [1956] 245-257
- [101] W.O. Haas, Jr. in: J.F. Flagg. Solvent Extraction: General Principles. Chemical Processing of Reactor Fuels. Academic Press, New York [1961] 125-128
- [102] F.L. Culler, Jr., F.R. Bruce: The Processing of Uranium-Aluminum Reactor Fuel Elements. Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 9 [1955] 484-491
- [103] S. Lawrowski, M. Levenson: Redox Process - A solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 2 [1958] 258-278
- [104] F.L. Culler: Reprocessing of reactor fuel and blanket materials by solvent extraction. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 1 [1956] 172-194

- [105] A.T. Kandil, H.F. Aly, M. Raieh, G.R. Choppin:  
Temperature effects in synergistic solvent extraction.  
J. Inorg. Nucl. Chem. 37 [1975] 229-232
- [106] M. Branica, E. Bona: Partition of uranium and thorium  
between nitric acid and perchloric acid and four  
organic solvents.  
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 17 [1958] 172-174
- [107] L.L. Burger: The Neutral Organophosphorus Compounds  
as Extractands.  
Nucl. Sci. Eng. 16 [1963] 428-439
- [108] T.H. Sidall III: The Effects of Altering Alkyl  
Substituents in Trialkyl-Phosphates on the Extraction  
of Actinides.  
J. Inorg. Nucl. Chem. 13 [1960] 151-155
- [109] A.T. Gresky, R.G. Mansfield: Uranium-Thorium Separation  
by Di-sec-butylphenylphosphonate Extraction.  
ORNL-TM-464 [1963]
- [110] M.F. Pushlenkov, V.G. Shumkov, V.I. Zemlyanuklin,  
B.Ya. Zilberman, O.N. Shuvalov, V.G. Voden,  
N.N. Shchepetilnikov: Extraction processing of irradiated  
fuels using Tributylphosphate in Carbon Tetrachloride.  
Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 4  
[1970] 215-231
- [111] H.A.C. McKay: Tributylphosphate as an extracting agent  
for the nitrates of the actinide elements.  
Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 1  
[1956] 122-129
- [112] G.R. Howells, T.G. Hughes, D.R. MacKey, K. Saddington:  
The chemical processing of irradiated fuels from  
thermal reactors.  
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 17 [1958] 3-24



- [113] H.A.C. McKay, J.M. Fletcher: Chemical studies for the separation of  $^{233}\text{U}$  from irradiated thorium. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 1 [1956] 147-160
- [114] V.M. Vdovenko, M.P. Kovalskaia: Separation of uranium and plutonium from fission products with dibutyl ether. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 329-332
- [115] K.B. Brown, C.F. Coleman, D.J. Crouse, C.A. Blake, A.D. Ryon: Solvent extraction processing of uranium and thorium ores. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 3 [1958] 472-487
- [116] C.F. Coleman, K.B. Brown, J.G. Moore, K.A. Allen: Amine salts as solvent extraction reagents for uranium and other metals. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 28 [1958] 278-288
- [117] W. Müller: The extraction of actinides by alkyl-substituted ammonium salts. Actinides Reviews Vol. 1 [1967] 71-120
- [118] A. Chesné, G. Koehly, A. Bathellier: Recovery and Purification of Plutonium by Trilaurylamine Extraction. Nucl. Sci. Eng. 17 [1963] 557-565
- [119] C.F. Coleman, K.B. Brown, J.G. Moore, D.J. Crouse: Solvent Extraction with Alkyl Amines. Ind Eng. Chem. 50 [1958] 1756-1762
- [120] M.A. Awwal: Aqueous reprocessing of thorium-uranium-233 fuel cycle by amine solvent from sulphate media. Proc. 4th Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 8 [1972] 559-574

- [121] A.T. Gresky, D.E. Ferguson, P.E. Smith: Aqueous separation processes, thorium-uranium processes. in: S.M. Stoller, R.B. Richards, Reactor Handbook, Vol. II Interscience Publ., New York [1961] 208-225
- [122] W.E. Matheison, G.C. Oberg, G.L. Ritter: Criticality prevention specifications in the PUREX plant. ARH-1514 [1970] 51 S.
- [123] R.H. Rainey, J.G. Moore: Laboratory development of the Acid THOREX Process for recovery of thorium reactor fuels. Nucl. Sci. Eng. 10 [1961] 367-371
- [124] R.E. Blanco, L.M. Ferris, D.E. Ferguson: Aqueous processing of thorium fuels. Part I. ORNL-3219 [1962] 35 S.  
R.E. Blanco, L.M. Ferris, C.D. Watson, R.H. Rainey: Aqueous processing of thorium fuels. Part II. ORNL-3418 [1963] 52 S.
- [125] E.M. Shank: Operation of the THOREX pilot plant with highly irradiated thorium. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 2 [1958] 279-301  
V.R. Cooper, M.T. Walling, Jr.: Aqueous processes for separation and decontamination of irradiated fuels. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 3 [1961] 229-288
- [126] I. Wells, C.M. Nicholls: Plant experience in the extraction of uranium-233. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 1 [1956] 223-241
- [127] N. Srinivasan, G.R. Balasubramanian, R.T. Chitnis, S. Venkateswaran, R.T. Kulkarni: Laboratory studies on the Acid THOREX Process. BARC-681 [1973] 44 S.

- [128] J.R. Flanary, J.H. Goode, A.H. Kibbey, J.T. Roberts, R.G. Wymer: Chemical development of the 25-TBP-Process. ORNL-1993 [1964]
- [129] R.H. Rainey, J.G. Moore: Acid Interim-23 Process. ORNL-CF-59-10-113 [1959] 28 ff.
- [130] H.C. Rathvon, A.G. Blasewitz, R. Maher, J.C. Eargle, Jr., A. Wibble. Recovery of  $^{233}\text{U}$  from Irradiated Thoria. CONF-660524 [1968] 681-694
- [131] G. Calleri, S. Cao, M. Fiorelli, G. Orsenigo, U. Piatti Forni, C. Vallone: Italian progress report on reprocessing of irradiated fuel. Proc. 4th Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 8 [1972] 375-394
- [132] L. Schäfer, B. Wojtech, G. Kaiser, E. Merz, P. Sckuhr: Development of Reprocessing Methods for HTGR Fuels. AED-CONF-71-100-22, Karlsruhe [1971] 16 S.
- [133] G. Kaiser, E. Merz, H.J. Riedel: Aqueous reprocessing of thorium-containing nuclear fuel elements. Nucl. Metallurgy 15 [1969] 25-36
- [134] L. Kuchler, L. Schäfer, B. Wojtech: Labor- und Heißzellenversuche über die Anwendbarkeit des "sauren" THOREX-Prozesses zur Wiederaufarbeitung hochabgebrannter thoriumhaltiger Kernbrennstoffe. Kerntechnik 12 [1970] 327-333
- [135] E. Merz, G. Kaiser, E. Zimmer: Progress in Th- $^{233}\text{U}$  recycle technology. CONF-740501 [1974] 268-286
- [136] G. Kaiser, E. Merz, E. Zimmer, H. Pirk, P. Vygen: Status of Reprocessing Technology in the HTGR Fuel Cycle. IAEA-CN-36/112 [1977] 9 S.

- [137] H.J. von Wachtendonk: Über die Bildung einer dritten Phase in dem System  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - 5 \text{ Vol.-% TBP/n-Dodekan}$ .  
Atomwirtschaft-Atomtechnik 23 [1978] 288-289
- [138] H.J. von Wachtendonk, E. Merz: A modified THOREX flow-sheet for reprocessing denatured urania/thoria fuel.  
Int. Solvent Extraction Conf. ISEC'80, Lüttich/Belgien [1980] 8 S.
- [139] B. Baxter, G.E. Benedict, R.D. Zimmermann:  
Flowsheet development for HTGR fuel reprocessing.  
GA-A-13808 [1976] 78 S.
- [140] E. Merz: Brennstoffkreislauf beim gasgekühlten Hochtemperaturreaktor (HTR).  
Chemiker Ztg. 101 [1977] 81-91
- [141] G. Kaiser, J. Wolf: Verfahrenstechnische und kerntechnische Aspekte bei Auslegung, Fertigung und Montage von Komponenten des chemischen Prozeßteils der Versuchsanlage JUPITER.  
Kerntechnik 20 [1978] 550-555
- [142] G. Ritter: Extraktionschromatographische Abtrennung von Neptunium und Plutonium aus Prozeßströmen einer Wiederaufarbeitungsanlage für HTR-Brennelemente.  
JÜL-1655 [1980] 128 S.
- [143] E. Merz: Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe im Lichte proliferationssicherer Brennstoffkreisläufe.  
Naturwissensch. 65 [1978] 424-431
- [144] L.L. Burger: The decomposition reactions of Tributyl-Phosphate and its diluents and their effect on uranium recovery processes.  
Progress - Nuclear Energy, Ser. III, Process Chemistry 2 [1958] 307-319

- [145] B.G. Brodda, D. Heinen: Solvent Performance in THTR nuclear fuel reprocessing. Part 2. On the formation of dibutylphosphoric acid by radiolytic and hydrolytic degradation of the TBP-n paraffin extractand. Nucl. Technology 34 [1977] 428-437
- [146] G.L. Richardson: The effect of high solvent radiation exposure on TBP processing of spent LMFBF fuels. HEDL-TME-73/51 [1973] 128 S.
- [147] C.A. Blake Jr., A.T. Gresky, J.M. Schmitt, R.G. Mansfield: Comparison of Dialkylphosphonates with Tri-n-butylphosphate in nitrate systems: Extraction properties, stability and effect of diluent on the recovery of uranium and thorium from spent fuels. ORNL-3374 [1963] 28 S.
- [148] L.W. Stieglitz, W. Ochsenfeld, H. Schmieder: Der Einfluß der Radiolyse von TBP auf die Plutoniumausbeute im PUREX-Prozeß bei hohem Plutoniumgehalt. KFK-691 [1969] 30 S.
- [149] T. Rigg, W. Wild: Radiation effects in solvent extraction processes. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 2 [1958] 320-331
- [150] R.W. Wilkinson, T.F. Williams: The radiolysis of Tri-n-alkylphosphates. AERE-R-3528 [1960] 20 S.
- [151] R. Becker, L. Stieglitz: Untersuchung der Zersetzungsprodukte im System 20 Vol.-% Tributylphosphat-Dodekan-Salpetersäure. II. Produktanalyse. KFK-1373 [1973] 41 S.
- [152] B.G. Brodda, E. Merz: Gaschromatographische Überwachung des Extraktionsmittels bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen. Z. Analyt. Chem. 273 [1975] 113-116

- [153] J.G. Moore, D.J. Crouse: Solvent stability in nuclear fuel processing. Cyclic irradiation studies of 15 Vol.-% TBP-n-Dodecane. ORNL-4618 [1970] 24 S.
- [154] E.S. Lane: Degraded TBP-Kerosene clean-up using the Alkanolamines and related compounds. AERE-M-809 [1961] 9 S.
- [155] D.J. Pietrzyk, D.L. Kiser: Anion Exchange Studies of Thorium, Rare Earths and Scandium in Ammonium Thiocyanate-Organic Solvent-Water Mixtures. Analyt. Chem. 37 [1965] 1578-1580
- [156] G.E. Boyd, J. Schubert: The first use of organic and inorganic ion exchangers for separating plutonium from uranium and the fission products. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 4 [1970] 319-343
- [157] A. Chesné, P. Regnaut: Method for separation of uranium-233 from thorium irradiated in atomic piles. Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 9 [1956] 583-585
- [158] N. Srinivasan, M.N. Nadkarni, S.V. Kumar, P.K.S. Kartha, R.R. Sonavane, M.V. Ramaniah, S.K. Patil: Counter-current extraction studies for the recovery of neptunium by the PUREX process. BARC-734 [1974] 35 S.
- [159] E. Merz: Papierelektrophoretische Trennung von Thorium, Protaktinium und Uran. Ztschr. analyt. Ch. 211 [1965] 331-334
- [160] G.I. Cathers: Radiation damage to radiochemical processing reagents. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 1 [1956] 68-78

- [161] K.A. Nater: The irradiation of ion exchangers in JEEP.  
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 29 [1958] 238-245
- [162] C.B. Amphlett: Synthetic inorganic ion exchangers and  
their applications in atomic energy.  
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 28 [1958] 17-23
- [163] O. Coenegracht: Entwicklung eines Verfahrens zur adsorp-  
tiven Protaktiniumabtrennung aus Reaktorbrennstofflösun-  
gen.  
JÜL-822-CT [1972] 67 S.
- [164] J.S. Nairn, D.A. Collins, H.A.C. McKay, A.G. Maddock:  
The extraction of actinide elements from wastes.  
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 17 [1958] 216-235
- [165] S. Lawroski: Survey of separation processes.  
Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 9 [1956] 575-582
- [166] C.J. Hardy: Ion-exchange data for the actinide elements  
in nitric and hydrochloric acid solutions.  
Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 2  
[1958] 357-362
- [167] F.R. Bruce: The concentration and purification of  
uranium and plutonium by ion exchange.  
Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 2  
[1958] 363-376
- [168] F.L. Culler: Reprocessing of reactor fuel and blanket  
materials by solvent extraction.  
Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy,  
Geneva 9 [1956] 464-483

- [169] F.W. Tober: Concentration and purification of uranium, plutonium and neptunium by ion exchange in nuclearly safe equipment.  
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 574-584 .
- [170] R. Kankura: Verfahren zur Abtrennung von Plutonium und Neptunium aus wässerigen Brut- und Spaltstofflösungen bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen.  
JÜL-1372 [1976] 134 S.
- [171] G. Koch, Z. Kolarik, H. Haug, W. Hild, S. Drobnik: Recovery of transplutonium elements from fuel reprocessing high-level waste solutions.  
KFK-1651 [1972] 29 S.
- [172] A. Hultgren: The SILEX Process: Partition chromatography on silica gel in an extraction flowsheet for the separation of plutonium.  
Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 4 [1970] 287-318
- [173] D. Herz, R. Kankura, U. Wenzel: Methode zur Abtrennung von Plutonium aus den Endströmen einer Wiederaufarbeitungsanlage für HTR-Brennelemente.  
JÜL-1212 [1975] 33 S.
- [174] H.H. Remagen: Elektrolytische Speiselösungseinstellung zur Abtrennung von Neptunium und Plutonium aus wäßrigen Prozeßströmen bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen.  
JÜL-1505 [1978] 83 S.
- [175] U. Wenzel, C.L. Branquinho, D. Herz, G. Ritter: Separation of long-lived  $\alpha$ -emitters from highly radioactive solutions in the thorium-uranium fuel cycle.  
ACS Symposium Ser. 117, Am Chem. Soc., Washington D.C./USA [1980] 533-545



### 1.3 Nichtwässrige Wiederaufarbeitsverfahren

Die Chemie kennt zur Stofftrennung mehrere prinzipiell unterschiedliche Trennverfahren. Am verbreitetsten eingesetzt werden heutzutage Extraktionsverfahren, da sie am ehesten die geforderten Trennergebnisse liefern. Die althergebrachten pyrometallurgischen Hüttenprozesse können in immer weniger Fällen den heutigen hohen Anforderungen bezüglich Stoffausbeuten und -reinheiten Rechnung tragen. Umso erstaunlicher muten deshalb die überaus großen Anstrengungen an, die weltweit über mehr als zwanzig Jahre hinweg in die Entwicklung nichtwässriger Wiederaufarbeitsverfahren gesteckt wurden. Leitmotive für die kostspieligen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten waren:

1. die Bemühung um größere Wirtschaftlichkeit, d. h. Prozeßvereinfachung durch kompakte Bauweise und weniger Prozeßschritte, sowie
2. die Hoffnung, mit dem Übergang zu nichtwässrigen Systemen alle Nachteile ausschließen zu können, die wässrigen Trennverfahren eigen sind. Dazu zählen:
  - geringere Strahlensersetzung der zur Anwendung gelangenden Chemikalien;
  - einfachere Kritikalitätskontrolle wegen der Abwesenheit des guten Moderators "Wasser";
  - vereinfachte radioaktive Abfallbehandlung, indem hier die Abfallstoffe direkt in fester und konzentrierter Form anfallen.

Für alle nichtwässrigen Verfahren sind die Abwesenheit des Reaktionsmediums Wasser und die Anwendung hoher Temperaturen kennzeichnend. Sie werden daher auch häufig Hochtemperaturverfahren genannt. Ein weiteres charakteristisches Merkmal sind die meist nur erzielbaren, erheblich niedrigeren Dekontaminationsfaktoren. In den meisten Fällen stellte man sich daher von vornherein auf eine fernbediente und strahlenabgeschirmte Refabrikation neuer Brennelemente ein. Die durch weniger Prozeßschritte erhofften Kostenvorteile zehren sich durch diesen Umstand leider wieder auf.

Aus der Vielzahl der untersuchten Möglichkeiten wurden nur zwei Verfahren, nämlich die Fluoridverflüchtigung [1] und der pyrometallurgische "Oxid-Schlackenbildungsprozeß", bekannt geworden unter dem Namen EBR-II-Prozeß [2], bis zu einer heißen Erprobung

im Pilotmaßstab entwickelt. Die Bemühungen konzentrierten sich verständlicherweise primär auf den Uran-Plutoniumkreislauf. Im Thoriumkreislauf wurde vergleichsweise viel weniger Aufwand betrieben [3 - 5].

### 1.3.1 Aufarbeitung durch Halogenidverflüchtigungsverfahren

Die besonders günstigen Dampfdruckeigenschaften des  $\text{UF}_6$  ( $\text{Sbp, UF}_6 = 56^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu den Fluoriden der meisten Spaltproduktelemente sowie die spezielle Bedeutung des  $\text{UF}_6$  in der Uran-Isotopenanreicherung lenkten schon frühzeitig das Interesse auf dieses System als erfolgversprechendes Wiederaufbereitungsverfahren. Von den anderen Halogeniden hat neben dem Fluor nur noch das Chlor zeitweilig eine gewisse Beachtung gefunden. Chloride reagieren allerdings noch korrosiver als Fluoride, und außerdem liegen hier ungünstigere Dampfdruckverhältnisse vor, die eine Trennung schon vom Grundsätzlichen her erschweren.

Das Fluorid-Verflüchtigungsverfahren wurde sowohl für Brennelemente aus heterogenen Reaktoren, vor allem aus Schnellen Brüttern, als auch für Salzschmelzenreaktoren vorgesehen. Es benutzt zur Abtrennung des U und Pu von den Spaltprodukten die hohe Flüchtigkeit des  $\text{UF}_6$ . Allerdings liegen die Siedepunkte der Fluoride von Pu, Mo, Sb, Ru, Tc, Nb und Te sehr nahe bei dem des  $\text{UF}_6$  und lassen daher bei der einfachen Fluoriddestillation keine hohen Reinigungsfaktoren erwarten. Da das Thorium lediglich sehr schwer flüchtiges  $\text{ThF}_4$  zu bilden vermag, erhoffte man sich eine ziemlich einfache U-Th-Trennung. Leider verhindert die Schwerflüchtigkeit des  $\text{ThF}_4$  infolge Deckschichtbildung quantitative Uranausbeuten aus einer Thoriummatrix heraus. Man versuchte dieser Schwierigkeit durch die Anwendung höherer Reaktionstemperaturen bis ca.  $700^\circ\text{C}$  oder durch eine Salzschmelzenfluorierung zu begegnen. Die Uranausbeuten blieben vor allem im ersten Falle trotzdem unbefriedigend, während die Werkstoffkorrosion unerträgliche Ausmaße annahm [6 - 8].

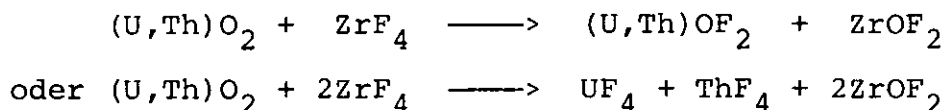
Die Verfahrensentwicklung zur Reinisolierung von gebrütetem  $^{233}\text{U}$  durch Fluoridverflüchtigung konzentrierte sich bisher auf Brennstoffe auf Zr-U und Al-U-Basis [9] sowie vor allem auf

graphithaltige Th/U-Elemente aus Hochtemperaturreaktoren [10 - 12]. Ebenfalls mit Erfolg demonstriert wurde die Salzschnelzenfluorierung bei der Aufarbeitung der Brennelemente des Aircraft Reactor Experiments, des Submarine Thermal Reactors [13] und des Salzschnelzenreaktors [14 - 18].

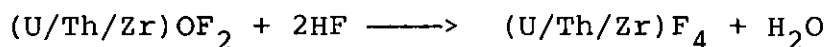
Thoriumhaltige Brenn- und Brutstoffe lassen sich zur Abtrennung von gebrütetem  $^{233}\text{U}$  auf zweierlei Arten fluorieren: durch Umsatz der metallischen oder oxidischen Stoffe mit gasförmigen oder flüssigen Fluorierungsmitteln. Bewährt hat sich nur die erste Methode. Fluorierungsreaktionen mit flüssigen Gemischen von Interhalogenverbindungen, wie  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ , sowie mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure und Stickoxiden (Nitrofluor-Prozeß) mußten rasch wieder aufgegeben werden, da sie in ihrer technischen Handhabung gefährlich sind. Die Abfuhr der auftretenden Reaktionswärme kann zu explosionsartigen Reaktionsverläufen führen [19].

Weit vorteilhafter ist eine Feststoff-Fluorierung mit gasförmigen Reaktionsmitteln im Festbett, Drehrohrofen oder, was am zweckmäßigsten ist, im Wirbelbett. Das am häufigsten eingesetzte Fluorierungsreagenz ist  $\text{H}_2\text{F}_2$  in Verbindung mit elementarem Fluor. Es erbrachte die besten Resultate. Mit weniger Erfolg wurde eine Reihe anderer gasförmiger Fluorierungsmittel, wie  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{SF}_4$  und  $\text{SF}_6$ , eingesetzt [20 - 22]. Als Werkstoffmaterialien eignen sich am besten Rein-Nickel oder andere nickelhaltige Speziallegierungen. Trotz intensiver Anstrengungen in der ein- oder mehrstufigen Reaktionsführung (Hydrofluorierung, Fluorierung, Pyrohydrolyse) blieben die Uranausbeuten unbefriedigend. Sie überstiegen selten 95 % [23 - 27].

Bessere Erfolge hinsichtlich der Uranausbeuten lassen sich mit einer Salzschnelzenfluorierung erzielen. Am zweckmäßigsten verwendet man eutektische Fluoridsalzschnelzen. An das Salzschnelzensystem wird die Forderung gestellt, bei möglichst niedriger Temperatur und damit tragbarer Korrosionsrate eine ausreichende Lösegeschwindigkeit und eine möglichst große Löslichkeit für die gebildeten Tetrafluoride zu gewährleisten. Das aus der Head-End-Behandlung der Kernbrennstoffe resultierende Oxidgemisch wird in  $\text{ZrF}_4$ -haltigen Schnelzen bei 500 - 600 °C unter Bildung einer inhomogenen Schnelze mit Bodenkörper zu den Oxidfluoriden bzw. Fluoriden umgesetzt:



Durch Einleiten von gasförmigem Fluorwasserstoff entsteht eine homogene Schmelze unter Bildung der Tetrafluoride



aus der durch anschließendes Einleiten von elementarem Fluor das Uran als  $\text{UF}_6$  verflüchtigt wird.

Diese Verfahrensvariante ist auf  $\text{ZrF}_4$ -haltige Schmelzen beschränkt, da nur diese nennenswerte Mengen an U/Th-Oxiden zu lösen vermögen. Im Vergleich zu anderen Fluoridsalzschnmelzen ist jedoch ihr Lösevermögen für Uran- und Thoriumfluorid mit 10 - 20 Gew.-% Fluorid bei Temperaturen oberhalb 600 °C relativ gering, so daß bei der technischen Durchführung dieses Verfahrens relativ große Abfallmengen anfallen würden. Außerdem ist eine Hydrofluorierung in der Schmelze bei Temperaturen um 600 °C korrosionsmäßig sehr ungünstig.

Eine vorgeschlagene Verfahrensvariante vermeidet diese Nachteile, indem die Hydrofluorierung in Feststoffreaktoren durchgeführt wird. Das anfallende Gemisch aus  $\text{UF}_4$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$  und  $\text{ThF}_4$  wird dann unter Zugabe von Metallfluoriden zu einer homogenen Schmelze aufgeschmolzen, aus der sich Uran mit elementarem Fluor als  $\text{UF}_6$  verflüchtigen läßt. Bei dieser Variante ist man von  $\text{ZrF}_4$ -haltigen Schmelzen unabhängig und kann Fluoride oder Fluoridgemische auswählen, deren Systeme mit  $\text{UF}_4$  und  $\text{ThF}_4$  bei relativ hohen Uran- und Thoriumfluoridgehalten Schmelzpunkte unter 600 °C aufweisen.

Wegen der relativ geringen Löslichkeit des Thoriums in den Fluoridsalzschnmelzen werden große Salzmenngen benötigt. Eine Möglichkeit zur Thoriumisolierung besteht nicht; eine Wiederverwendung der Schmelzen ist durch die eintretende Thoriumakkumulierung bis über die Löslichkeitsgrenze hinaus ebenfalls nicht gegeben [28 - 33].

Das bei Fluoridverflüchtigungsverfahren primär anfallende  $\text{UF}_6$  ist noch mehr oder weniger stark mit anderen, ebenfalls flüchtigen Spaltprodukten verunreinigt. Zur weiteren Dekontaminierung bieten sich zwei prinzipiell verschiedene Methoden an:

a. Zyklische Adsorption-Desorption an  $\text{NaF-MgF}_2$ -Betten.

Natriumfluorid und Magnesiumfluorid reagieren mit  $\text{UF}_6$  unter Bildung von Doppelsalzen, die sich bei höheren Temperaturen wieder zersetzen. Die Reversibilität der Reaktion in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bildet die Grundlage für den zyklischen Reinigungsprozeß. Das Verfahren weist noch gewisse Schwierigkeiten bei seiner technischen Durchführung auf [34 - 38].

b. Fraktionierte Destillation.

$\text{UF}_6$  kann bei leicht erhöhtem Druck, z. B. 2 - 3 bar, in gepackten Kolonnen destilliert bzw. rektifiziert werden. Die Anlagen enthalten gewöhnlich zwei Kolonnen, eine für niedrig siedende und eine für hochsiedende Komponenten [39].

Neben der Fluorierung wurde im Thoriumbrennstoffkreislauf auch die Chlorierung ausprobiert. Sie zählt sogar zu den ältesten "trockenen" Wiederaufbereitungsverfahren und geht auf das US-Manhattan Projekt zurück. Die Ergebnisse befriedigten jedoch nur teilweise. Gründe dafür waren unbefriedigende Uranausbeuten infolge unvollständiger Verflüchtigung, schlechte Dekontaminationsfaktoren für das abgeschiedene Uran sowie schwerwiegende Korrosionsprobleme. Erschwerend kommt hinzu, daß es nicht gelingt, das Uran ausschließlich in der höchsten Wertigkeitsstufe, d. h. als  $\text{UCl}_6$ , zu verflüchtigen. Je nach den herrschenden Reaktionsbedingungen erhält man außerdem schwankende Mengen an  $\text{UCl}_4$  und  $\text{UCl}_5$ . Die Dampfdrücke einer ganzen Reihe von Chloriden liegen in dem zur Uranverflüchtigung erforderlichen Temperaturbereich sehr eng beieinander und verursachen eine starke gegenseitige Beeinflussung, sowohl in der Verflüchtigung als auch bei dem Versuch einer fraktionierten Kondensation bzw. Desublimation [40 - 44].

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Chlorierungsparameter im Fluidat- und im Festbett zeigen, daß die Chlorierungstemperatur über  $800^\circ\text{C}$  liegen muß, um genügend hohe Verflüchtigungsraten zu erhalten. Hohe Uranausbeuten von ~ 99 % können schon mit relativ kurzen Chlorierungszeiten von etwa 30 Minuten bei  $1000^\circ\text{C}$  erreicht werden. Eine Uran-Thoriumtrennung mit Hilfe einer fraktionierten Kondensation gelingt nur teilweise. Ein größerer Prozentsatz des anwesenden Urans bleibt als Uranchlorid im abgeschiedenen Thoriumchlorid gelöst. Auch eine wiederholte fraktionierte Umsublimation erbringt keine voll befriedigenden Resultate.

Die Desublimation zur festen Phase muß möglichst in der Gasphase erzwungen werden, um eine Verkrustung der Desublimatorwände zu vermeiden. Durch die Bildung von Verkrustungen an der Desublimatorwand wird der Wärmeübergang stark verringert, und es besteht die latente Gefahr der Verstopfung des Desublimators [45 - 47]. Die Abgasbehandlung bei der Chlorierung ist ziemlich aufwendig [48].

Die insgesamt schlechten Trennergebnisse bei einer chlorierenden Wiederaufarbeitung führten schließlich zu zwei modifizierten Fließbildern, in denen die Chlorierung letztlich nur noch das Head-End einer Wiederaufarbeitung graphithaltiger Brennelemente aus HTR's bildet, d. h., die Wertstoffe U und Th werden durch Chloridverflüchtigung vom Kohlenstoff abgetrennt. Dazu werden die Brennelemente in einer Kugelmühle auf Korngrößen kleiner als 0,5 mm zerkleinert. Ein Umluftstrom sorgt für den Austrag des Feinkornes, so daß eine günstige Kornverteilung für die anschließende Chlorierung resultiert. Das Mahlprodukt wird kontinuierlich in einen Festbettreaktor gefördert und bei Temperaturen um 1100 °C mit Chlorgas umgesetzt. Dabei verflüchtigen sich die Chloride des Thoriums und Urans mit einer Reihe von Spaltprodukten. Sie werden in einem Desublimator abgeschieden und müssen anschließend einem weiteren Trenn- bzw. Reinigungsschritt unterworfen werden [49, 50]. Der Graphit mit dem größten Teil der Spaltprodukte verbleiben im Rückstand und können nach einer geeigneten Konditionierung direkt als Abfall endgelagert werden. Ein Vorteil dieser Verfahrensweise ist die Überwindung der  $^{14}\text{C}$ -Problematik, da hierbei die bei einer Graphitverbrennung gravierende radiologische Umweltbelastung durch  $^{14}\text{CO}_2$ -Emission praktisch unterbunden werden kann [51].

Die separierten Wertstoffchloride können entweder naß oder trocken weiterverarbeitet werden. Vorgeschlagen wurde einmal eine Kombination von Hydrofluorierung und Fluorierung, um schließlich reines  $\text{UF}_6$  zu erhalten. Das Thorium wird verworfen. Das Verfahren erbrachte jedoch keine befriedigenden Resultate [52]. Der zweite Vorschlag bedient sich als weiterem Trenn- und Reinigungsschritt einer Solventextraktion im wässrigen Chloridsystem mit tertiären Aminen. Auch in diesem Falle erfüllten die im Labormaßstab erzielten Ergebnisse in keiner Weise die gestellten Anforderungen [53]. Das Hauptproblem bildet in beiden Fällen die Werkstoffkorrosion.

### 1.3.2 Aufarbeitung unter Einsatz pyrochemischer Verfahren

Pyrochemische Verfahren sind gekennzeichnet durch die Anwendung hoher Prozeßtemperaturen. Bei den chemischen oder physikalischen Trennmethode n verbleiben die Kernbrennstoffe entweder im metallischen Zustand oder es erfolgt eine "trockene" Konversion in einem geeigneten chemischen Medium in die Oxide oder Halogenide. Im ersten Falle spricht man von pyrometallurgischen, im zweiten von pyrochemischen Prozessen. Reaktionsmedien sind folglich zum einen Metall- und zum anderen Salzschnelzen. Die vorgeschlagenen Methoden lassen sich in zwei Hauptgruppen zusammenfassen [54]:

1. Physikalische Verfahren mit  
fraktionierter Destillation bzw. Sublimation und Kristallisation sowie Flüssig-Flüssig-Extraktionsverteilungsverfahren in nicht miteinander mischbaren Metall- und Salzschnelzen.
2. Chemische Verfahren, wie  
oxydierende Schlackenbildung, zyklische Oxidations- und Reduktionsverfahren unter Anwendung chemischer und elektrochemischer Vorgänge.

In allen Varianten werden infolge der hohen Prozeßtemperaturen die gasförmig vorliegenden Spaltprodukte gänzlich und die leicht flüchtigen festen Spaltprodukte teilweise in das Abgas freigesetzt. Die Folge ist eine ziemlich aufwendige Abgasbehandlung. Vorgesehen war in fast allen Fällen eine Rezyklisierung der als Trennmedien eingesetzten Metall- und Salzschnelzen durch fraktionierte Destillation bzw. Sublimation. Ursprünglich ging man davon aus, daß Kernbrennstoffe - auch diejenigen von fortgeschrittenen Reaktorsystemen - vorzugsweise metallischer Natur sein würden und daß dafür metallurgische Prozesse besonders geeignet sein müßten. Aber auch die bald einsetzende Verdrängung metallischer durch keramische Kernbrennstoffe ließ weiterhin gewisse Vorteile durch die Anwendung pyrochemischer Verfahren erhoffen. Es wurde spekuliert, an jedem Kraftwerk direkt eine eigene Wiederaufarbeitungsanlage zu bauen. In den integrierten Anlagen wurden keine hohen Dekontaminationsfaktoren angestrebt, da man sich von vornherein auf eine fernbediente Betriebsweise einstellte. Sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht haben sich die damaligen Überlegungen als ein völliger Fehlschlag erwiesen. Am weitesten entwickelt bzw. am meisten bekannt geworden

ist der sog. EBR-II-Prozeß für U/Pu-haltige Brüterelemente [55]. Im Thoriumkreislauf wurde vergleichsweise viel weniger Entwicklungsaufwand betrieben [56 - 60].

Eine Uran-Thoriumtrennung durch reine Einstufendestillation scheiterte völlig. Hingegen erbrachten Schmelzversuche bestrahlten Thoriums in keramischen Tiegeln aus  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$  und  $TiC$  bessere Resultate. Die flüchtigen Spaltprodukte dampfen bei den hohen Temperaturen zum größten Teil ab, während sich die reaktiveren mit dem Tiegelmateriale verbinden [61, 62]. Eine andere Variante der destillativen Reinigung nutzt das Prinzip der thermischen Zersetzung der Jodide nach dem van Arkel und de Boer erfundenen "Aufwachsverfahren" aus. Das Prinzip funktioniert zwar, jedoch scheitert ein industrieller Einsatz an den viel zu hohen Kosten [63]. Etwas bessere Erfolge waren der fraktionierten Kristallisation aus Metallschmelzen beschieden. Man löst dazu die Brennelemente in geschmolzenen Metallen, wie beispielsweise Wismut, Blei, Zinn, Aluminium, Magnesium oder Zink, auf und läßt dann die Schmelzen unter Einhaltung genau definierter Konzentrationsverhältnisse langsam abkühlen. Es treten feste Phasenausscheidungen reiner oder gemischter Komponenten auf, die abgetrennt und meist destillativ weiterverarbeitet werden können. Das metallische Trennmedium muß aus Kostengründen ebenfalls nach jedem Zyklus aufgearbeitet und wieder in den Prozeß zurückgeführt werden [64 - 66].

Die wohlbekannten Prinzipien der Flüssig-Flüssig-Verteilungsextraktion lassen sich auch auf metallische Systeme anwenden. Am meisten untersucht wurden Systeme mit Magnesium, Kupfer, Wismut und Silber. Ebenfalls intensiv untersucht wurde die Extraktion mit Salzschnelzen, meist als gemischte Systeme Metallschnelze/Salzschnelze. Bevorzugt wurden Mehrstoff-Chloridsalzschnelzen eingesetzt, da sie eine gute thermische Stabilität und relativ niedrige Schmelztemperaturen aufweisen. Treibende Kräfte für die Austausch- und Verteilungsreaktionen sind die unterschiedlichen freien Bildungsenthalpien der verschiedenen Stoffverbindungen. Wegen der anzuwendenden relativ hohen Temperaturen sind die apparativen Aufwendungen außergewöhnlich groß, außerdem bereiten Werkstoff- und Korrosionsprobleme Schwierigkeiten. Die erzielbaren  $K_D$ -Werte unterscheiden sich für die einzelnen zu trennenden Stoffe nur um vergleichsweise kleine Beträge, d. h., die elementaren Trenneffekte sind gering [67 - 71].



Auf der Basis thermodynamischer Überlegungen über die relativen Stabilitäten chemischer Verbindungen kann gefolgert werden, daß es unter Anwendung eines entsprechenden zyklischen Oxidations-Reduktionsverfahrens möglich sein müßte, jede beliebige chemische Komponente aus einem Stoffgemisch sauber abzutrennen. Ein solcher Oxidations-Reduktionsprozeß kann rein chemisch oder elektrochemisch ablaufen. In diese Kategorie fällt auch die oxidierende Schlackenbildung, wobei man die unterschiedlichen freien Bildungsenergien ( $\Delta F^0$ ) der Oxide ausnutzt. Die unedlen Spaltproduktelemente bilden bei der Zufuhr einer beschränkten Menge Sauerstoff leichter Oxidschlacken als das Uran oder gar die noch edleren Metalle. Da jedoch die Uranoxide kleinere  $\Delta F^0$ -Werte als  $\text{ThO}_2$  aufweisen, ist auf diesem Wege eine brauchbare  $^{233}\text{U}$ -Abtrennung aus bestrahltem Thorium nicht zu bewerkstelligen [72 - 74]. Größere Erwartungen setzte man in die sog. Salztransport-Trennungsprozesse. Das Prinzip beruht darauf, daß aus einer Metallschmelze selektiv Stoffe in eine Salzschnmelze extrahiert und nach Transport durch die Salzschnmelze in eine zweite, räumlich von der ersten getrennten Metallschmelze zurückextrahiert werden. Die Extraktion ist mit einer Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion verbunden. Durch die Art und Zusammensetzung der Salz- und vor allem der Metallschmelzen können die Selektivität und die Transportrichtung beeinflußt werden. Die Salzschnmelze fungiert als Lösungsmittel, Oxidationsmittel und Transportmedium. Treibende Kraft für den Stofftransport über die Phasengrenzen hinweg sind die Unterschiede in den chemischen Potentialen. Die praktische Realisierung verlief bisher erfolglos [75 - 77].

Sehr einfache pyrochemische Aufarbeitungsverfahren basieren auf der Auflösung oxidischer Brenn- und Brutstoffe in Salzschnmelzen der Alkalichloride, Nitrate und Karbonate sowie in Pyrosulfat mit anschließender Ausfällung der Oxide oder von Uranat. Obgleich hierbei teilweise einigermaßen zufriedenstellende Trennergebnisse erzielt werden konnten, eignen sich diese Verfahren kaum für einen großtechnischen Einsatz, da die Reaktionsmaterialien in sehr großem Überschuß vorhanden sein müssen und zu riesigen Abfallmengen führen [78 - 80].

Der Einsatz elektrochemischer Methoden zum Zwecke der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrenn- und Brutstoffe hat in der Vergangenheit immer wieder zur Diskussion gestanden, denn die

theoretischen Chancen für ihre Brauchbarkeit sind nicht schlecht. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, elektrochemische Salzsammelprozesse zu entwickeln.

Die Bemühungen konzentrierten sich zunächst auf den Uran-Plutoniumkreislauf; später wurde aber auch versucht, Thorium kathodisch aus einer flüssigen Salzsammelze abzuscheiden, nachdem sich erste bescheidene Erfolge bei der Uranabtrennung eingestellt hatten. Der mechanisch freigelegte Thoriumbrutstoff wird dazu als Anode in einem Halogenid-Salzsammelzenelektrolyten geschaltet. Die erforderlichen Betriebstemperaturen liegen ziemlich hoch, sie können bis zu 1000 °C betragen. Es traten immer wieder Schwierigkeiten mit der Herstellung gut funktionierender Anoden auf. Meist wurde ein Graphitkorb mit dem fest eingestampften thoriumhaltigen Brutstoff verwendet. Die Abscheidung kann entweder in metallischer oder oxidischer Form erfolgen. Bevorzugt man eine oxidische Abscheidung, ergeben sich Probleme mit der Phasentrennung, der sehr feindispers ausgeschiedenen Oxide. Für eine metallische Abscheidung wurden Graphitkathoden ausprobiert. Allerdings wiesen die Metalleniederschläge störende Salzsammelzeneinschlüsse auf. Man versuchte es deshalb mit flüssigen Metallkathoden, z. B. Mangan, Zink oder Wismut. Für eine Thoriumabscheidung wurde speziell eine Nickelkathode empfohlen.

Die erhaltenen eutektischen Gemische wurden anschließend destillativ aufgetrennt. Die edlen Spaltprodukte sammeln sich als Anodenschlamm an, die leichtflüchtigen entweichen aus der Schmelze, während sich die übrigen im Schmelzbad anreichern. Der Elektrolyt muß deshalb von Zeit zu Zeit ersetzt werden, denn sobald die Verunreinigungen eine bestimmte Konzentration übersteigen, scheiden sie sich ebenfalls an der Kathode ab und kontaminieren das dort angesammelte Uran- bzw. Thoriumprodukt.

Am bekanntesten geworden ist der sog. HANFORD Salt-Cycle-Prozeß, dessen Prinzip auch für die Aufarbeitung thoriumhaltiger Brutelemente vorgeschlagen und getestet wurde. Die erzielten Ergebnisse waren schließlich entmutigend und führten bald zur völligen Aufgabe des Verfahrens. Nachteilig sind die erforderlichen hohen Arbeitstemperaturen, unbeherrschbare Werkstoffkorrosion, niedrige Stromausbeuten, lange Elektrolysezeiten bei geringen Produktausbeuten. Unbefriedigend blieben auch die erreichbaren Dekontaminationsfaktoren [81 - 86].

LITERATUR ZU KAPITEL 1.3

- [1] H.H. Hyman, R.C. Vogel, J.J. Katz: Decontamination of irradiated reactor fuels by fractional distillation processes using uranium hexafluoride.  
Proc. 1 st Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 9 [1956] 613-626
  
- [2] L. Burris Jr., I.G. Dillon, R.K. Steunenberg: The EBR-II scull reclamation process, Part I. General process description and performance.  
ANL-6818 [1964] 28 S.
  
- [3] S. Lawrowski: Survey of separation processes.  
Proc. 1 st Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 9 [1956] 575-582
  
- [4] P. Chiotti, A.F. Voigt: Pyrometallurgical processing.  
Proc. 2 nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 368-375
  
- [5] R.D. Pierce, L. Burris Jr.: Pyroprocessing of reactor fuels, Reactor Technology, Selected Reviews.  
TID-8540 [1964] 411-476
  
- [6] R.K. Steunenberg, J. Fischer, S. Vogler, M.J. Steindler, M. Adams, G. Goring, R.C. Vogel, W.A. Rodger, W.J. Mecham, W.B. Seefeldt: Recent developments in fluoride volatility processing of reactor fuels.  
Proc. 2 nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 452-467
  
- [7] R.C. Vogel, W.H. Carr, G.I. Cathers, J. Fischer, L.P. Hatch, R.W. Horton, A.A. Jonke, R.P. Milford, J.J. Reilly, G. Strickland: Fluoride volatility processes for the recovery of fissionable materials from irradiated reactor fuels.  
Proc. 3 rd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 10 [1965] 491-498

- [8] A.A. Jonke: Reprocessing of nuclear reactor fuels by processes based on volatilization, fractional distillation, and selective adsorption.  
Atomic Energy Rev. 3 [1965] 3-60
- [9] G.I. Cathers, W.H. Carr, R.B. Lindauer, R.P. Milford, M.E. Whatley: Recovery of uranium from highly irradiated reactor fuel by a fused salt-fluoride volatility process. Proc. 2 nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 473-479
- [10] W. Carr: Volatility processing of the ARE fuel.  
Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 56 No. 28 [1960] 57-61
- [11] W.L. Carter: Thorium utilisation program: A survey of processing methods for thorium reactor fuels.  
ORNL-TM-241 [1962] 57 S.
- [12] E. Merz: Aufarbeitung bestrahlter Brenn- und Brutstoffe aus Thorium-Reaktoren.  
Atomwirtschaft 13 [1968] 417-421
- [13] R.P. Milford, S. Mann, J.B. Ruch, W.H. Carr, Jr.: Recovering uranium submarine reactor fuels.  
Ind. Eng. Chem. 53 [1961] 357-362
- [14] W.L. Carter, R.P. Milford, W.G. Stockdale: Design studies and cost estimates of two fluoride volatility plants.  
ORNL-TM-522 [1962] 88 S.
- [15] J.H. Shaffer, W.R. Grimes, G.M. Watson, D.R. Cuneo, J.E. Strain, M.J. Kelly: The recovery of protactinium and uranium from molten fluoride system by precipitation as oxides.  
Nucl. Sci. Eng. 18 [1964] 177-181
- [16] P.R. Kasten, E.S. Bettis, H.F. Baumann, W.L. Carter, W.B. McDonald, R.C. Robertson, J.H. Westsik: Summary of Molten-Salt Breeder Reactor Design Studies.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 41-63

- [17] P.N. Haubenreich: Operation of the Molten Salt Reactor Experiment.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 671-679
- [18] M.E. Whatley, W.L. Carter, R.B. Lindauer, L.E. McNeese, C.D. Scott, J.R. Hightower: Engineering Development of On-site Processing for Molten-salt Breeder Reactors.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 653-669
- [19] L. Stein, R.C. Vogel: The behaviour of uranium, thorium and other selected materials in bromine trifluoride, bromine pentafluoride, chlorine trifluoride, and fluoride at elevated temperatures.  
ANL-5441 [1955] 20 S.
- [20] V.Y. Labaton: The fluorides of uranium. Kinetic studies of the fluorination of uranium tetrafluoride by chlorine trifluoride.  
J. Inorg. Nucl. Chem. 10 [1959] 86-93
- [21] J. Schmets, G. Camozzo, A. Francesconi, P. Goodrie, R. Heremans, G. Pierini, P. Speeckaert: Reprocessing of nuclear fuels by volatilisation.  
Proc. 3 rd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 10 [1965] 520-527
- [22] M. Laser, E. Merz: Spaltprodukt-Dekontamination bei der Uranverflüchtigung mit Schwefelhexafluorid.  
Nukleonik 11 [1968] 57-60
- [23] J.J. Barghusen, A.A. Jonke, N.M. Levitz, M.J. Steindler, R.C. Vogel: Fluid-bed Fluoride Volatility Processing of Spent Reactor Fuel Materials.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 4 [1970] 347-398
- [24] J.J. Reilly, S.J. Wachtel, R. Johnson, E. Wirsing, Jr., L.P. Hatch: Fluidised-bed reprocessing of graphite matrix nuclear fuel.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 5 [1966] 51-59

- [25] L.J. Anastasia, W.J. Mecham: Oxidation-fluorination of uranium dioxide pellets in a fluidized bed.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 4 [1965] 338-344
- [26] M. Iwasaki: Kinetic studies of the fluorination of uranium oxides by fluorine. The fluorination of  $U_3O_8$  and  $UO_3$ .  
J. Inorg. Nucl. Chem. 26 [1964] 1853-1861
- [27] R. Kreutz, W. Kuhrt, J. Massonne: Hydrofluorierung von U/Th-Oxiden und -Karbiden mit Pyrokohlenstoff/Siliziumkarbid/Pyrokohlenstoff-Beschichtung im Rahmen der trockenen Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe.  
Kerntechnik 13 [1971] 21-23
- [28] R.P. Milford: Engineering design of Oak Ridge fluoride volatility pilot plant.  
Ind. Eng. Chem. 50 [1958] 187-191
- [29] J.T. Long: Engineering developments in fluoride volatility.  
Ind. Eng. Chem. 51 [1959] 169-173
- [30] R.E. Blanco, G.I. Cathers, L.M. Ferris, T.A. Gens, R.W. Horton, E.L. Nicholson: Processing of graphite reactor fuels containing coated particles and ceramics.  
Nucl. Sci. Eng. 20 [1964] 13-22
- [31] F.F. Blankenship: Chemical Separations in Molten Fluorides.  
USAEC-CONF-660524 [1968] 647-652
- [32] W. Bannasch, H. Jonas, E. Podschus: Fused-salt Fluoride-volatility Process for Recovering Uranium from Thoria-based Fuel Elements.  
Nucl. Metallurgy 15, CONF-690801 [1969] 279-294
- [33] R. Kreutz, J. Massonne, H. Friedrich: Verflüchtigung von  $UF_6$  durch Fluorierung in Fluoridschmelzen im Rahmen der trockenen Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe  
Kerntechnik 12 [1970] 109-111

- [34] G.I. Cathers, M.R. Bennett, R.L. Jolley:  $\text{UF}_6 \cdot 3 \text{NaF}$  complex formation and decomposition.  
Ing. Eng. Chem. 50 [1958] 1709-1710
- [35] L.E. McNesse: An experimental study of sorption of uranium hexafluoride by sodium fluoride pellets and a mathematical analysis of diffusion with simultaneous reaction.  
ORNL-3494 [1963] 135 S.
- [36] S.H. Smiley: Gas-solids reactors in uranium processing: A critical review.  
Progr. Nucl. Energy Ser. IV, 4 [1961] 191-278
- [37] G.I. Cathers, R.L. Jolley, E.C. Moncrief: Laboratory-scale demonstration of the fused salt volatility process.  
Nucl. Sci. Eng. 13 [1962] 391-397
- [38] W. Kuhrt, H. Friedrich, J. Massonne: Trennung von  $\text{MoF}_6$  und  $\text{UF}_6$  an Natriumfluorid im Rahmen der trockenen Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe.  
Kerntechnik 13 [1971] 17-20
- [39] J.M. Lenoir: Distillation column for separating uranium and fission product fluorides.  
Report CF-51-4-176 [1951] 22 S.
- [40] T.A. Gens: Chloride volatility processing of nuclear fuels.  
Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 60 [1964] 37-47
- [41] T. Ishihara, K. Hirano: Chlorination distillation processing of irradiated uranium dioxide and uranium carbide.  
Proc. 3 rd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 10 [1965] 530-537

- [42] D. Naumann: Laboratory study on the chlorination processing of neutron-irradiated uranium fuels. Distillative separation of gaseous chlorination products of pile-irradiated uranium oxide. Kernenergie 6 [1963] 73-76
- [43] H. Parthey: Untersuchungen zur chlorierenden Wiederaufarbeitung von Brennelementen. Nukleonik 7 [1965] 473-477
- [44] E. Fischer, M. Laser, E. Merz: Calculations on the separation properties of thorium-uranium fuels by chloride volatilisation. Nuclear Metallurgy 15, CONF-690801 [1969] 645-658
- [45] J.L. Cook, R.L. Hammer: The removal of uranium and thorium from fueled graphite materials by chlorination. ORNL-3586 [1964] 28 S.
- [46] A.V. Hariharan, S.P. Sood, R. Prasad, D.D. Sood, K. Rengan, P.V. Balakrishman, M.V. Ramaniah: Direct Chlorination Volatility Processing of Nuclear Fuels. Laboratory Studies. Nucl. Metallurgy 15, CONF-690801 [1969] 261-277
- [47] K. Knotik, H. Bildstein: Beitrag zur Aufarbeitung von oxidischen thoriumhaltigen Kernbrennstoffpartikeln mit Chlorgas. Kerntechnik 13 [1971] 323-329
- [48] H. Barnert-Wiemer: Abgasbehandlung bei der chlorierenden Wiederaufarbeitung graphithaltiger Kernbrenn- und Brutelemente aus Hochtemperaturreaktoren. JÜL-826-CT [1972] 91 S.
- [49] E. Fischer, M. Laser, E. Merz: Entwicklung eines Verfahrens zur chlorierenden Wiederaufarbeitung graphitumhüllter Reaktorbrenn- und Brutelemente. Kerntechnik 12 [1970] 321-326



- [50] J. Bohnenstingl, H. Gebhardt, M. Laser, G. Loßmann:  
CHLORINEX-Entwicklung eines Verfahrens zur Hochtemperaturchlorierung von thoriumhaltigen Kernbrennelementen als Head-End-Stufe der Wiederaufarbeitung.  
JÜL-1129-CT [1974] 52 S.
- [51] P.C. Schmidt: Alternativen zur Verminderung der C-14-Emission bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen.  
JÜL-1567 [1979] 108 S.
- [52] R. Kreutz, W. Kuhrt, J. Massonne: Abtrennung von Uran als  $UF_6$  aus U/Th-Chloridgemischen durch Fluorierung im Rahmen der trockenen Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe.  
Kerntechnik 14 [1972] 162-165
- [53] C.F. Coleman: Amine Extraction in Reprocessing.  
Progr. Nucl. Eng. Ser. III, Process Chemistry 4 [1970] 233-285
- [54] G.E. Brand, D.I. Sinizer, E.W. Murbach, W.N. Hansen, J.R. Foltz, K.L. Mattern: Methods and equipment for low decontamination processing of metallic nuclear fuels.  
Proc. 2 nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 407-413
- [55] L. Burris, Jr., I.G. Dillon, R.K. Steunenberg: The EBR-II scull reclamation process. Part I. General process description and performance.  
ANL-6818 [1964] 28 S.
- [56] S. Isserow: Processing Irradiated Fuel Elements.  
Nuclear Reactor Fuel Elements, Metallurgy and Fabrication, New York, Interscience Publishers [1962] 622-637
- [57] E.E. Motta: High-temperature processing methods.  
Proc. 1 st Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 9 [1956] 596-603

- [58] A.F. Voigt: The purification of uranium reactor fuel by liquid-metal extraction.  
Proc. 1 st Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 9 [1956] 591-595
  
- [59] F.S. Martin, G.L. Miles: The processing of irradiated uranium by high temperature oxidation reactions.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 1 [1956] 329-341
  
- [60] P. Chiotti, A.F. Voigt: Pyrometallurgical processing.  
Proc. 2 nd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 368-375
  
- [61] F.W. Dodge, E.W. Murbach, L.A. Hanson: Low decontamination reprocessing of thorium-uranium alloys by induction drip melting.  
NAA-SR-3219 [1958] 20 S.
  
- [62] N.D. Potter: Solid and liquid drossing of thorium containing tracer level fission products.  
NAA-SR-1734 [1957] 16 S.
  
- [63] A.G. Buyers: Pyrometallurgical processing for thorium-uranium fuel.  
NAA-SR-1724 [1956] 29 S.
  
- [64] S. Lawrowski, L. Barris, Jr.: Processing of reactor fuel material by metallurgical processes.  
Atomic Energy Rev. 2 [1965] 3-69
  
- [65] A.A. Jonke: Reprocessing of nuclear fuels by processes based on volatilisation, fractional distillation and selective adsorption.  
Atomic Energy Rev. 3 [1965] 3-60
  
- [66] A.F. Messing, O.C. Dean: Solubilities of selected metals in mercury: HERMEX process.  
ORNL-2871 [1960] 20 S.

- [67] O.E. Dwyer: Process for fission-product removal from uranium-bismuth reactor fuels by use of fused-salt extraction.  
Am. Inst. Chem. Eng. Jl. 2 [1958] 163-168
- [68] A.M. Feder, R.J. Teitel: Purification of reactor fuels and blankets by cristallisation from liquid metal solvents.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 3 [1961] 355-390
- [69] L.A. Hanson: Precipitation of thorium from thorium-magnesium by liquid lithium.  
Trans. Metall. Soc. Am. Inst. Met. Eng. 230 [1964] 2-6
- [70] P. Chiotti: Separation of impurities from thorium by extraction with magnesium and by oxidation-reduction reactions in a zinc-salt system.  
TID-7650 [1962] 436-453
- [71] F.W. Dodge, J.D. Chilton, L.A. Hanson: Separation of uranium from thorium by liquid metal extraction.  
NAA-SR-4942 [1960] 24 S.
- [72] G.E. Benedict, K.M. Harmon, G. Jansen, Jr., K.L. Mudge, F.A. Scott: Production of reactor fuel oxides from molten chloride salt solutions.  
HW-SA-2915 [1963] 24 S.
- [73] R.H. Wiswall, J.J. Egan, W.S. Ginell, F.T. Miles, J.R. Powell: Recent advances in the chemistry of liquid metal fuel reactors.  
Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 17 [1958] 421-427
- [74] P. Chiotti, S.J.S. Parry: Separation of various components from uranium by oxidation-reduction reactions in a liquid KCl/Zn system.  
IS-286 [1961] 67 S.

- [75] P. Chiotti, J.S. Klepfer: Transfer of solutes between liquid alloys in mutual contact with a fused salt.  
Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 4 [1965] 232-239
- [76] L. Burris, K.M. Harmon, G.E. Brand, E.W. Murbach, R.K. Steunenberg: Pyrometallurgical and pyrochemical fuel processing.  
Proc. 3 rd Int. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 10 [1965] 501-507
- [77] D.A. Wenz, R.D. Wolson, I. Johnson: Reduction of uranium dioxide in molten-salt metal systems.  
ANL-7463 [1968] 13 S.
- [78] W.L. Lyon, R.H. Moore, E.E. Voiland: Application of pyrochemical processing developments to the uranium-233-almunium fuel element program.  
HW-58068 [1958] 9 S.
- [79] R.H. Moore, W.L. Lyon: Distribution of the actinide elements in the molten system:  $KCl-AlCl_3-Al$ .  
HW-59147 [1959] 36 S.
- [80] H.J. Riedel: Über das Verhalten von mit PyC umhüllten  $UC_2$ - und  $(U,Th)C_2$ -Partikeln in eutektischen Salzschnmelzen von  $KNO_3-LiNO_3$ ,  $K_2CO_3-Li_2CO_3$  und  $KCl-LiCl$ .  
Nukleonik 8 [1966] 425-428
- [81] R.E. Johnson: Electrodeposition of thorium from fused salts into a molten zinc cathode.  
J. Electrochem. Soc. 109 [1962] 989-991
- [82] W.N. Hansen, W.L. Long, E.W. Murbach: Electrorefining of irradiated thorium-uranium alloy.  
NAA-SR-4460 [1960] 18 S.
- [83] W.N. Hansen: Decontamination of thorium by electrolysis. A theoretical discussion.  
NAA-SR-4885 [1960] 20 S.

- [84] L.W. Niedrach, A.C. Glamm: Uranium purification by electrorefining.  
J. Electrochem. Soc. 103 [1956] 521-528
  
- [85] L.W. Niedrach: Fuel processing by electrorefining.  
Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 2  
[1958] 396-411
  
- [86] W. Rafalski: Electrolytic obtaining of uranium and thorium from molten salts.  
CONF-207-9 [1963] 43 S.

#### 1.4 Alternative Entsorgung im Thoriumbrennstoffkreislauf

Eine Entsorgung der in Kernkraftwerken anfallenden abgebrannten Brennelemente kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

1. Mit Wiederaufarbeitung und Rückführung der abgetrennten und gereinigten Wertstoffe, und
2. ohne Wiederaufarbeitung, d. h., die ausgedienten Brennelemente werden nach einer gewissen Zeit der oberirdischen Zwischenlagerung einer Endlagerung im tiefen geologischen Untergrund zugeführt.

Die Vorteile der von der Bundesregierung von Anfang an favorisierten Option einer integrierten Entsorgung werden durch den sog. parallelen Ansatz der direkten Endlagerung nicht grundsätzlich in Frage gestellt, es soll damit in erster Linie geprüft werden, wann und unter welchen Umständen ein geschlossener Brennstoffkreislauf unverzichtbar wird. Für eine gewisse Zwischenperiode, z. B. der Markteinführungsphase eines neuen Reaktorsystems, könnte es durchaus attraktiv sein, die Option "Wegwerfzyklus" wahrzunehmen. Längerfristig muß jedoch die Option auf Verwirklichung des geschlossenen Brennstoffkreislaufs auch für den Thorium-<sup>233</sup>Uran-Zyklus, insbesondere das Potential zur Uraneinsparung, lassen sich erst durch Rückführung des erbrüteten <sup>233</sup>U voll verwirklichen. Dies wird durch Strategierechnungen klar ausgewiesen [1 - 4].

Die erklärte Absicht, eine Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland auf eine integrierte Wiederaufarbeitung und Spaltstoffrückführung aufzubauen, stützt sich vor allem auf das Argument der Rohstoffbeschaffung und -sicherstellung, um damit eine möglichst weitgehende Unabhängigkeit von ausländischem Öl und Gas zu erreichen. An zweiter Stelle folgt das Argument der Gewährleistung der insgesamt risikoärmsten Beseitigung der radioaktiven Abfallstoffe. Sie läßt sich am besten mit einer geschlossenen Brennstoffkreislaufstrategie realisieren. In der Bundesrepublik Deutschland werden abgebrannte Brennelemente an sich nicht als radioaktiver Abfall betrachtet, da sie noch Wert-

stoffe (Spalt- und Brutstoffe) enthalten. Auf ihre Rückgewinnung sollte nicht verzichtet werden, sofern diesem Vorgehen keine starken wirtschaftlichen Nachteile entgegenstehen [5].

Es steht allerdings außer Zweifel, daß eine direkte Endlagerung nicht aufgearbeiteter Brennelemente sicherheitstechnisch und mit einem akzeptablen Langzeitlagerrisiko realisierbar sein dürfte. Entsprechende Vergleichsanalysen sind für eine belastbare Entscheidung unverzichtbar und sollten auch für den Thoriumkreislauf so bald wie möglich in Angriff genommen werden. Für den LWR-Brennstoffkreislauf hat die Bundesregierung das Jahr 1985 als Entscheidungspunkt für die operative Wahrnehmung einer der beiden Optionen mit oder ohne Wiederaufarbeitung festgelegt.

Schon jetzt steht fest, daß die Sicherheitsmarge des Langzeitlagerrisikos bei einem Wegwerfzyklus um mindestens den Faktor 10 geringer ist als bei einer geschlossenen Brennstoffkreislaufstrategie [6, 7]. Die für eine direkte Endlagerung notwendige Technik muß auch für thoriumhaltige Brennelemente noch weitgehend entwickelt werden. Über die Kostenfrage liegen bisher allenfalls grobe Schätzwerte vor.

Es ist deshalb dringend zu empfehlen, bis Mitte der 80er Jahre belastbare Untersuchungsergebnisse für die beiden Optionen zu erarbeiten, damit dann rechtzeitig eine Empfehlung für die operative Wahrnehmung der besten Lösung abgegeben werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß die für eine LWR/SNR-Strategie gefundenen Aussagen auch uneingeschränkt ihre Gültigkeit für Reaktorsysteme mit Thorium Einsatz haben werden. Trotzdem ist es angebracht, für den HTR mit Thorium Einsatz eigene Analysen durchzuführen. Dasselbe trifft für einen LEU-Zyklus für HTR's zu.

Bezüglich des für ein Endlagerbergwerk benötigten Gesamtvolumens besteht nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden Optionen mit und ohne Wiederaufarbeitung. Ausschlaggebend in erster Näherung ist nämlich nicht das absolute Volumen der Endlagergebinde, sondern deren Wärmeproduktion und Wärmeabfuhr bezogen auf ein spezifisches Gebirgsvolumen [8].

Zwei Faktoren kennzeichnen hauptsächlich die Dauer des Gefahrenpotentials:

- a. die physikalische Halbwertszeit der Radionuklide und
- b. der Zeitpunkt des Versagens der absolut dichten Umschließung des Abfallkörpers und damit der Beginn der Nuklidausbreitung bis in die menschliche Biosphäre.

Während die wesentlichen Spaltprodukte Halbwertszeiten bis zu 30 Jahren haben, beträgt diejenige des Pu-239 etwa 24.000 Jahre und die der Transuranelemente Americium und Curium ebenfalls viele tausend Jahre. Durch das Einlagern nur der Spaltprodukte oder der Spaltprodukte zusammen mit den Aktiniden ergeben sich deutliche Unterschiede. Bezüglich der Radioaktivitätsmengen, gemessen in Curie, besteht zwischen den beiden Optionen kein auffallender Unterschied in den ersten 300 Jahren. Dasselbe gilt auch für die relative Radiotoxizität. Nach 300 Jahren allerdings zeigt der in einer geschlossenen Brennstoffkreislaufstrategie fehlende Spaltstoff einen merklichen Einfluß:

- Hinsichtlich der resultierenden Langzeitradiotoxizität springt ein Gewinn um den Faktor 10 - 50 heraus.
- Der geringere Aktinidgehalt schafft gewisse Erleichterungen in der einzuhaltenden Lagergeometrie im Endlager als Folge des verringerten Langzeitwärmeproblems
- Auch hinsichtlich eines Spaltstoffmißbrauchs gibt es Pluspunkte für den geschlossenen Brennstoffkreislauf. Das geringste Langzeit-Proliferationsrisiko besteht dann, wenn die überhaupt vorhandenen Spaltstoffmengen möglichst niedrig gehalten werden, und dies ist bei einer komplett geschlossenen Brennstoffkreislaufstrategie am weitestgehenden erfüllbar. Dieser Tatbestand hat seine ausdrückliche Bestätigung in den kürzlich abgeschlossenen INFCE-Untersuchungen gefunden [9].

Dem steht gegenüber, daß sich durch die Wiederaufarbeitung zusätzliche Gefährdungsmöglichkeiten ergeben, die gegeneinander abgewogen werden müssen. Die Notwendigkeit der Durchführung entsprechender Vergleichsanalysen wurde bereits angesprochen.

Graphithaltige Brennelemente aus Hochtemperaturreaktoren, deren Brenn- und Brutstoffe mit chemisch und mechanisch äußerst widerstandsfähigen Beschichtungen aus Pyrokohlenstoff und Silizium-



carbid versehen sind, dürften sich ohne großen zusätzlichen Aufwand direkt endlagern lassen. Voraussetzung ist, daß diese erstklassigen Barrieren nicht mutwillig zerstört werden, wie dies gelegentlich zum Zwecke der Volumenreduzierung vorgeschlagen wurde. Hierbei handelt es sich nämlich um einen irrelevanten Vorteil. Man könnte allenfalls daran denken, die kugelförmigen Brennelemente noch zusätzlich in einen weitgehend korrosionsbeständigen und gasdichten Behälter einzuschließen. Damit versieht man das System mit einer weiteren technischen Sicherheitsbarriere. Aussichtsreich für diesen Zweck scheinen dickwandige Behälter aus Gußeisen mit Kugelgraphit zu sein. Dieses Material zeigt eine sehr gute chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit bei hoher Festigkeit.

Eine inhärent sichere oberirdische Zwischenlagerung abgebrannter Brennelemente des HTR-Typs oder auch anderer thoriumhaltiger Brennelementkonzepte ist nach dem Stande der Technik realisierbar. Geeignet sind sowohl naß- als auch luftgekühlte Trockenlager. Die seit dem Jahre 1973 aus dem Jülicher HTR-Versuchskernkraftwerk AVR entladenen kugelförmigen Brennelemente wurden in Edelstahlkannen zu je 50 Stück abgefüllt und dann in zwei Wasserbecken der KFA-Jülich, im Gebäude der Großen Heißen Zellen und der FRJ-2-Technikumshalle, eingelagert. Die Lagerkapazitäten betragen 65.000 bzw. 28.500 Brennelementkugeln. Die Erfahrungen mit dieser Zwischenlagerart sind uneingeschränkt zufriedenstellend [10].

Das Konzept der Trockenlagerung soll in einer abgeschirmten Betonzelle der Abfallzellenanlage in der Betriebsabteilung Dekontamination der KFA demonstriert werden. Dazu werden die Brennelementkugeln in Edelstahlkannen zu je 1000 Stück Inhalt gasdicht abgepackt, die Kühlung erfolgt durch die normale Zellenbelüftung. Die Oberflächentemperatur der Lagerkannen dürfte 100 °C kaum übersteigen. Bei Ausfall der Lüftungsaggregate erfolgt die Wärmeabfuhr durch Naturkonvektion, wobei die Temperatur an der Kannenoberfläche auf etwa 140 °C ansteigt. Ein alternatives Konzept untersucht die Zwischenlagerung in Transportbehältern aus Sphärogußstahl [11].

Nach ähnlichen Gesichtspunkten der Lagerauslegung und Kühlung wurde von der Firma NUKEM ein Speziallagergebäude für die ausgedienten Brennelemente des THTR-300 Prototypreaktors entworfen.

Insgesamt soll es zur Aufnahme von 1,8 Millionen Brennelementkugeln ausgelegt werden [12]. Die über 15 - 30 Jahre zwischengelagerten Brennelemente werden anschließend entweder einer Wiederaufarbeitung zugeführt oder aber im tiefen geologischen Untergrund endgelagert. Ein entsprechendes Versuchsprogramm wurde im Jahre 1973 in Angriff genommen. Anfang des Jahres 1978 waren die technischen Vorbereitungen in der Asse und bei der KFA soweit fortgeschritten, daß mit einer Versuchseinlagerung von 100.000 carbidischen AVR-Brennelementen hätte begonnen werden können. Hierzu wurden auf der 750-m-Sohle im westlichen Feldesteil der Asse vier Bohrlöcher mit Schleuseinrichtung und Hebezeuge zur Manipulation des Transportbehälters und zum Absenken der Kannen eingerichtet [13].

Trotz der vorliegenden behördlichen Genehmigung wurde aus politischen Gründen von einer Versuchseinlagerung Abstand genommen, die befristet erteilte Genehmigung erlosch zum 31. Dezember 1978. Das Versuchsvorhaben soll jedoch in absehbarer Zeit unter Beachtung und Einhaltung speziell festgelegter Randbedingungen weitergeführt werden. Dazu zählt in erster Linie die rückholbare Ausgestaltung der Lagerung. Als Versuchszeitraum sind 10 Jahre vorgesehen. Damit eine Inspektion der Brennelemente und der Behälter möglich ist, müssen die Bohrlöcher verrohrt werden. Nach Beendigung des Versuchsprogramms und nach positivem Ausgang eines Planfeststellungsverfahrens, gemäß § 9b des Atomgesetzes, kann das Versuchslager durch Versiegeln der Bohrlöcher und Verfüllen der Strecke zum Endlager umgestaltet werden. Bei negativem Ausgang des Planfeststellungsverfahrens werden die Brennelemente in das oberirdische Zwischenlager der KFA-Jülich zurückgebracht, in dem die notwendige Lagerkapazität bis zur Beendigung des Versuchs bereitgehalten wird. Das Meßprogramm soll Aufschluß über das Lagerverhalten der Brennelemente selbst sowie des Kannenmaterials und des umgebenden Gebirges geben [14]. Außerdem erhält man durch die laufenden Messungen Hinweise über die Ankündigung von Störungen, so daß eine Rückholung der Kannen noch rechtzeitig möglich ist.

Nach der heutigen Sachlage dürfte für eine Entsorgung der ersten HTR's nur die direkte Endlagerung ohne Wiederaufarbeitung in Frage kommen. Aus diesem Grunde müssen die geschilderten Untersuchungen mit erster Priorität durchgeführt werden.

LITERATUR ZU KAPITEL 1.4

- [1] R.K. Lane, C.H. George, R.C. Dahlberg:  
Comparative Fuel Utilization in the HTGR and PWR.  
GA-A-12592 [1973]
- [2] H.J. Rütten, C.E. Lee, E. Teuchert: The Pebble-Bed  
HTR as a Net-Breeding Reactor System.  
JÜL-1521 [1978] 56 S.
- [3] E. Teuchert, H.J. Rütten, H. Werner, K.A. Haas,  
R. Schulten: Closed Thorium Cycles in the Pebble Bed HTR.  
JÜL-1569 [1979] 43 S.
- [4] P. Engelmann, U. Hansen, G. Kolb, D. Leushacke,  
E. Teuchert, H. Werner: Potential der Thorium-Nutzung  
im Hochtemperaturreaktor. Uranverbrauch und Kosten  
langfristiger HTR-Strategien im Vergleich zu LWR und SBR.  
JÜL-1612 [1979] 91 S.
- [5] E. Merz: Keine Entsorgung ohne Wiederaufarbeitung.  
Atomwirtsch./Atomtechn. 24 [1979] 481-483
- [6] H.O. Haug: Anfall, Beseitigung und relative Toxizität  
langlebiger Spaltprodukte und Aktiniden in den radio-  
aktiven Abfällen der Kernbrennstoffzyklen.  
KFK-2022 [1975] 203 S.
- [7] A. Monteiro dos Santos: Bildung der Aktiniden in  
bestrahlten HTGR-Brennelementen.  
JÜL-1284 [1976] 73 S.
- [8] F.J.P. Oszusky: Allgemeine Überlegungen zur Entsorgung  
radioaktiver Restmaterialien in geologischen Formationen.  
Atom u. Strom 24 [1978] 61-71
- [9] INFCE: International Nuclear Fuel Cycle Evaluation.  
Summary Report. IAEA-Vienna, INIS [1980]

- [10] U. Brinkmann, R. Duwe, R. Engelstädter, S. Storch,  
M. Wimmers: Entsorgung des AVR-Versuchskernkraftwerks  
und Untersuchungen an abgebrannten Brennelementen  
für trockene Zwischenlagerung.  
Jahrestagung Kerntechnik '80, Berlin, ISSN-0173-0924  
[1980] 497-500
  
- [11] DWK: Der Transportbehälter CASTOR und die trockene  
Lagerung von ausgedienten Brennelementen.  
Informationsschrift der Deutschen Gesellschaft für  
Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH, Hannover  
[1979]
  
- [12] D. Klein, H. Pirk: Projekt eines Weiterlagers für ab-  
gebrannte Brennelemente aus Hochtemperaturreaktoren.  
Kerntechnik 19 [1977] 180-187
  
- [13] J. Wolf: Endlagerung verbrauchter Brennelemente aus  
dem AVR-Versuchskernkraftwerk im Salzbergwerk Asse.  
JÜL-1163 [1975] 142 S.
  
- [14] B. Müller, H. Brücher: Rückholbare Versuchseinlagerung  
abgebrannter Brennelemente aus dem AVR-Versuchskern-  
kraftwerk in Asse - Versuchskonzept und Meßprogramm.  
Jahrestagung Kerntechnik '80, Berlin, ISSN-0173-0924  
[1980] 501-504

## 2 GESICHTSPUNKTE DER PROLIFERATION UND DES SPALTSTOFF- MISSBRAUCHS BEIM THORIUMEINSATZ

### 2.1 Ressourcenschonung

Bereits in der Einleitung zu diesem Bericht wurden die Vor- und Nachteile eines Thorium Einsatzes in den verschiedenen Reaktortypen diskutiert, wobei klare Vorteile für geschlossene Brennstoffzyklen identifiziert wurden, vor allem für HTR's. Eines der wichtigsten Kriterien bei der Bewertung von Brennstoffzyklen ist die optimale Nutzung der vorhandenen Ressourcen von Energieträgern. Anschaulich vergleichen läßt sich die Ressourcenschonung anhand des Natururanbedarfs für die einzelnen Kombinationen von Reaktorsystemen und Brennstoffkreisläufe, normiert für ein 1000-MWe-Kraftwerk und 30 Jahre Betriebszeit. Darin enthalten sind sowohl der Bedarf für das Erstcore sowie das gesamte Nachladeinventar.

Abbildung 13 ist der Publikation von BÖHM et al. [1] entnommen.

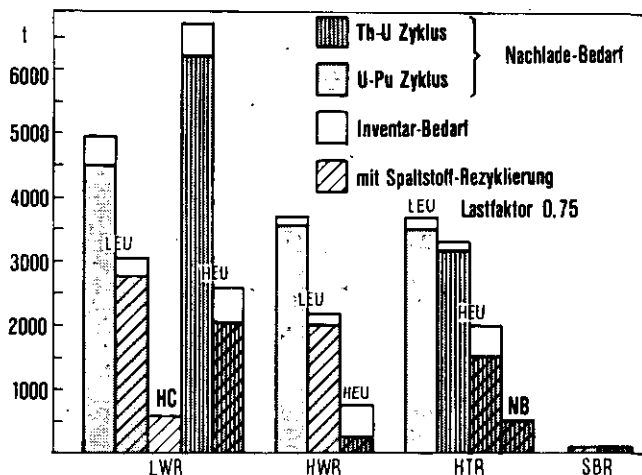


Abb. 13: Natururan-Bedarf eines 1000-MWe-Reaktors über 30 Jahre  
LEU = niedrig angereichertes Uran  
HEU = hoch angereichertes Uran  
HC = Hochkonverter  
NB = Nahebrüter

Es zeigt sich, daß der Natururanverbrauch bei allen offenen Zyklen über 3000 t pro 30 GWe · a liegt, was einer Uranausnutzung von maximal 1 % entspricht. Ein deutlich besserer Wirkungsgrad ist nur in geschlossenen Kreisläufen möglich. Da die Angabe des Inventarbedarfs bei hochkonvertierenden und brütenden Systemen etwas problematisch ist, wurde in diesen Fällen nur der Nachladebedarf angegeben.

Ein Anreiz für den Einsatz von Thorium in Leichtwasserreaktoren ergibt sich primär aus der möglichen Natururanersparnis, die bis zu 25 % betragen kann. Ob dies gleichzeitig mit einem ökonomischen Vorteil einhergeht, muß zum mindesten bei den heutigen Uranpreisen bezweifelt werden. Über belastbare quantitative Zahlenwerte verfügt heute jedoch niemand.

Da der  $\eta$ -Wert von  $^{233}\text{U}$  in einem Druckwasserreaktor größer als für  $^{235}\text{U}$  sowie  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Pu}$  ist, erzielt man im Th/ $^{233}\text{U}$ -Kreislauf in thermischen Systemen höhere Konversionsraten, als dies für den U/Pu-Zyklus der Fall ist. Hierdurch kann sich das spezifische Spaltstoffinventar erniedrigen. Andererseits zeigen bei gleichem Abbrand Th/U-Zyklen im allgemeinen eine niedrigere in-situ-Verbrennung der gebrüteten spaltbaren Isotope, als dies im U/Pu-Kreislauf beobachtet wird. Demzufolge ist der Gehalt an spaltbaren Nukliden in ausgedienten Brennelementen im Thoriumkreislauf höher. Die logische Konsequenz ist die höhere Attraktivität zur Schließung des zugehörigen Brennstoffkreislaufes [2]. Leider besteht jedoch hinsichtlich der technischen Reife und Verfügbarkeit in der Wiederaufarbeitung und Spaltstoffrückführung im Thoriumkreislauf ein erheblicher Rückstand zur favorisierten Uran-Plutonium-Technologie [3].

Das Argument der Natururanersparnis behält denn auch nur seine Gültigkeit, wenn man jeweils vollständig geschlossene Brennstoffkreislaufsysteme im Gleichgewichtszustand miteinander vergleicht. Betrachtet man nämlich die heute aus unterschiedlichen Gründen in der Diskussion befindlichen Wegwerfzyklen (Once-through Cycles), so fällt bei LWR's der Vergleich nicht mehr zugunsten des Thoriumeinsatzes aus: Die ursprüngliche Uranersparnis von knapp 25 % kehrt sich in das Gegenteil eines Mehrverbrauchs in der gleichen Größenordnung um.

Die Frage ist deshalb zwangsläufig: Gibt es neben der Ressourcenschonung noch einen weiteren Aspekt, der für einen Thoriumeinsatz in absehbarer Zeit spricht [4]?

Die Antwort war vor Aufnahme der Untersuchungen zu INFCE ein vorsichtiges Ja. Einer der wichtigen Eckpfeiler in der Motivation für INFCE war nämlich das Ausfindigmachen eines proliferationsresistenteren Brennstoffkreislaufes im Vergleich zum "geschmähten" Plutoniumkreislauf [5 - 8].

## 2.2 Grundsätzliches zur Proliferationsfrage

Beim Studium der inzwischen zahlreichen Publikationen zur Proliferationsfrage fällt auf, daß der Thoriumkreislauf meist mit besonderer Vorsicht behandelt wird [9]. Der Grund liegt auf der Hand: Die Verantwortlichen in der Kerntechnik befürchten, daß aus vorschnellen, oberflächlichen oder gar ideologisch motivierten Betrachtungen heraus dem noch deutlich weniger entwickelten System ein Bonus zugestanden wird, der sich bei genauerer Analyse dann als ein verhängnisvoller Irrtum herausstellen könnte. Bis diese Erkenntnis jedoch zum Allgemeingut reift, hat die kerntechnische Industrie unter Umständen aber bereits einen nicht wiedergutzumachenden Schaden erlitten. Im Endergebnis ist es dann gleichgültig, ob dies aus purem Unverstand in der Sache oder vorsätzlich aus wohlbekannten politischen Gründen geschehen ist.

Als Außenstehender ist man erstaunt, warum die Vor- und Nachteile eines Thoriumeinsatzes bei den INFCE-Fachleuten nicht deutlicher herausgestellt wurden. Ohne Frage kann INFCE nur vorwiegend qualitative Aussagen und keine quantitativen Vergleichszahlen liefern. Mit halbquantitativen Bewertungsmaßstäben könnte das INFCE-Unternehmen durchaus aufwarten. Offensichtlich aus politischer Rücksichtnahme wird jedoch in den zusammenfassenden Abschlußberichten darauf verzichtet. Insgesamt betrachtet darf jedoch INFCE als ein Erfolg bezeichnet werden. Das Unterfangen war keine Zeitverschwendung, wie anfangs vielfach befürchtet [10].

### 2.3 Bewertungshilfen

Wenn es um die Wahl des bestgeeignetsten Brennstoffkreislaufes geht, spielen zwei Hauptgesichtspunkte die ausschlaggebende Rolle [11]:

1. Hohe Brennstoffausnutzung, d. h. Wirtschaftlichkeit bei optimaler Ressourcenschonung und
2. Methoden zur Minimierung des Proliferationsrisikos.  
Es hat sich nämlich sehr schnell herausgestellt, daß allenfalls von Reduzierung, keinesfalls jedoch von einer absoluten Unterbindung des Mißbrauchs spaltbaren Materials allein durch technische Maßnahmen die Rede sein kann.

Hilfsweise kann noch ein dritter Gesichtspunkt bei einer Bewertung herangezogen werden [12]:

3. Maßnahmen zur Spaltstoffflußkontrolle (Safeguarding) und zur Sicherung der Anlagen (Physical Protection).

INFCE hat klar herausgestellt, daß man die erstgenannten beiden Ziele nicht losgelöst voneinander behandeln kann. Zwar dürfen wirtschaftliche Gesichtspunkte niemals allein zum Maßstab der anzuwendenden Sicherheitsvorkehrungen werden, nach dem Prinzip: Sicherheit hat Vorrang vor Wirtschaftlichkeit. Es gibt aber Grenzen, jenseits derer fragwürdige zusätzliche sicherheitstechnische Maßnahmen für die Menschheit unbezahlbar werden. INFCE hat trotz vieler politischer Rücksichtnahme deutlich gemacht, wie man die Proliferationsgefahren minimieren kann, ohne eine langfristig sichere Rohstoffversorgung der Kernenergie aufs Spiel zu setzen.

Die anfänglich vor allem seitens der USA vorgetragene stark emotional ausgeprägte Aversion gegenüber einem Schnellbrüter-Einsatz hat nunmehr einer ausgewogenen Haltung zugunsten der Brüter- und Plutoniumtechnologie Platz gemacht. Auf der anderen Seite mußte vielen Gegenkritikern klar werden, daß die Gefahren einer ungehinderten und unkontrollierten Ausbreitung von Spaltmaterialien und technischem Know-how real und nicht ein Hirngespinnst einiger Übervorsichtiger sind.



Im übrigen ist der Gedanke nach einem Vergleich verschiedener, alternativer Brennstoffkreisläufe hinsichtlich ihrer Proliferations-Risiken so alt wie die internationale Kerntechnik. Bereits im Verlaufe der Etablierung der Internationalen Atomenergiebehörde, IAEA in Wien, wurde von den Russen und Amerikanern im Jahre 1954 zum ersten Mal ein Anlauf zur Bewertung und zum Einsatz von Maßnahmen zur Verhinderung der mißbräuchlichen Nutzung spaltbaren Materials gestartet. Diese damaligen erfolglosen INFCE-Bemühungen wurden von US-Präsident Carter im Jahre 1977 erneut aufgegriffen. Also gar keine grundsätzlich neue Idee. Schon damals war die Einrichtung einer sog. Plutoniumbank bei der IAEA, gemäß Artikel XII A 5, vorgesehen, wenn auch verständlicherweise mit etwas anderer Zielsetzung, als dies heute der Fall ist.

#### 2.4 Minimierung des Proliferationsrisikos

Zum Erreichen des gesteckten Zieles können

- a. technische und
- b. organisatorische (institutionelle)

Maßnahmen ergriffen werden.

Unabhängig vom Brennstoffkreislauf, d. h. für alle Variationen sowohl des U/Pu- als auch des Th/<sup>233</sup>U-Kreislaufes, bedeuten die unter den folgenden Schlagworten 1. - 4. bekanntgewordenen Techniken brauchbare Methoden zur Verringerung des Proliferationsrisikos [13 - 16]:

1. Co-Location; in anderen Worten: Zusammenlegung der verschiedenen Stationen des Brennstoffkreislaufes (Zwischenlagerung abgebrannter Brennelemente, Wiederaufarbeitung, Refabrikation, Radioaktive Abfallbehandlung und Endlagerung) an einen gemeinsamen Standort als sogenanntes Entsorgungszentrum.
2. Plutonium-Lagerung und Transport nur in Form von U/Pu-Mischoxiden. Dasselbe gilt entsprechend für <sup>233</sup>U.
3. Co-Conversion bzw. Co-Präzipitation; in anderen Worten: Uran und Plutonium werden in der Wiederaufarbeitungsanlage zuerst gemeinsam von den Spaltprodukten abgetrennt,

dann folgende chemische Trennung von U und Pu sowie deren jeweilige Dekontamination; anschließend werden beide Elemente sofort wieder miteinander vermischt und gemeinsam ausgefällt, so daß Plutonium nie außerhalb der Prozeßeinrichtungen in reiner Form vorliegt.

4. Co-Processing; in anderen Worten: Uran und Plutonium werden in der Wiederaufarbeitungsanlage zusammen von den Spaltprodukten abgetrennt, aber nie eine Auftrennung der beiden Elemente U und Pu voneinander vorgenommen, so daß Plutonium nie in reiner Form vorliegt.

Die im Rahmen von INFCE weiterhin diskutierten Methoden sind wegen ihrer radiologischen Auswirkungen negativ zu bewerten:

- Pre-Irradiation: d. h. das wiederaufgearbeitete Material wird durch Reaktorbestrahlung absichtlich stark radioaktiv gemacht, um es so vor Mißbrauch zu schützen;
- Spiking: d. h. dem wiederaufgearbeiteten Material wird zum Schutze gegen Mißbrauch ein stark strahlendes Fremdmaterial zugesetzt  
(Größenordnung: 1000 rem/h in 1 m Abstand);
- Partial Processing: d. h. die Dekontaminierung von den anwesenden Spaltprodukten wird vorsätzlich nur sehr unvollkommen durchgeführt, so daß eine starke Strahlenwirkung zurückbleibt.

Alle drei Methoden lassen sich technisch nur äußerst schwierig und mit einem enormen Kostenaufwand realisieren. Die Nachteile überwiegen ganz erheblich die evtl. vorhandenen Vorteile hinsichtlich des Proliferationsschutzes.

Als eine gemischte technische/organisatorische Maßnahme zur Verringerung des Proliferationsrisikos wurde das sog. PIPEX-Konzept, vor allem auf Anregung der französischen und deutschen Seite, zur Einführung vorgeschlagen. Es zielt auf eine Verstärkung der Einschlußbarrieren der Anlagen insgesamt sowie auf verstärkte Überwachungs- und Inspektionsmaßnahmen vor Ort ab.

Durch die Verfügbarmachung von Wiederaufarbeitungsdienstleistungen an ausländische Kunden im Rahmen gemeinschaftlicher internationaler Untersuchungen erreicht man ein doppeltes Ziel:

Erstens verbessert sich dadurch die Wirksamkeit der institutionellen Proliferationskontrolle, und zum zweiten erhöht sich durch die Beteiligung mehrerer Länder am Betrieb einer Anlage das Vertrauen der Versorgungssicherheit bei größtmöglicher Wirtschaftlichkeit. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß es dadurch auch zu einer allgemeinen Know-how-Verbreitung kommt.

In die Kategorie der institutionellen Maßnahmen gehört die vorgeschlagene Einrichtung eines von der IAEA betriebenen Plutoniumlagers, wie es in ihren Statuten vorgesehen ist. Der Vorschlag zur Gründung einer Internationalen Brennelement Vertriebsgesellschaft stieß hingegen bei den meisten INFCE-Teilnehmern auf wenig Gegenliebe.

## 2.5 Die Proliferationsresistenz des Thoriumkreislaufes

Die Verwendung von Thorium in der Kernenergiegewinnung ist gegenüber derjenigen von Uran mit dem grundsätzlichen Nachteil behaftet, daß es selbst kein Spaltstoff, sondern nur ein reiner Brutstoff ist. Jedes Thoriumeinsatzkonzept benötigt deshalb wenigstens zum Starten bei Konversionsraten  $< 1$  ständig zusätzlich entweder mehr oder weniger hoch angereichertes Uran-235 oder die etablierte U/Pu-Kreislauftechnologie. Beide Methoden enthalten von vornherein ein den Methoden eigenes Proliferationsrisiko [17].

Die direkte Verfügbarkeit von strategischem Spaltmaterial schafft insbesondere beim Einsatz hochangereicherten Urans, einem sog. HEU-Zyklus, ein hohes Gefährdungspotential. Dieses läßt sich erheblich reduzieren, wenn man stattdessen unter Hintanstellung ökonomischer Gesichtspunkte auf ein mittel- bzw. schwachangereichertes (MEU- oder LEU-) Brennstoffkonzept umsteigt. Denaturierte Th/U-Brennstoffkreisläufe waren deshalb auch zunächst die große Hoffnung der INFCE-Enthusiasten. Notwendige Konsequenz daraus ist allerdings die Verwendung von Th/U-Mischoxiden und nicht - wie beim Hochtemperaturreaktor (HTR) lange Zeit favorisiert - getrennte Abbrand- und Brutstoffkonzepte, bei denen aus dem Brutstoff hochprozentiger reiner  $^{233}\text{U}$ -Spaltstoff gewonnen werden kann. Zwar schützt sich das Material teilweise selbst durch die starke  $\gamma$ -Strahlung, hervorgerufen durch das in Uran-233 stets in Spuren-

mengen enthaltene  $^{232}\text{U}$ . Das absolute Proliferationsrisiko mindert sich deshalb aber nur unbedeutend [18].

Der Abbrand, aber auch die Menge der zu entsorgenden Brennelemente sind gegenüber der Konzentration und Abtrennbarkeit der Spaltstoffe von zweitrangiger Bedeutung bei der Abschätzung des Proliferationsrisikos alternativer Brennstoffzyklen. Noch weniger erkennbar sind augenblicklich die Probleme, die sich durch den Einsatz fortgeschrittener Reaktorsysteme mit besserer Spaltstoffausnutzung, wie beispielsweise Spectral Shift-, Seed/Blanket- oder Hybrid-Reaktorsysteme, ergeben würden [19].

#### 2.5.1 Wegwerfzyklus ohne Wiederaufarbeitung

Ein völliger Verzicht auf Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente verringert ohne Zweifel das Proliferationsrisiko, wenn man alle Stufen der Ver- und Entsorgung zusammenhängend betrachtet, aber die langfristigen Probleme der Endlagerung ausklammert. Dies gilt grundsätzlich ohne Ausnahme für alle heute diskutierten Brennstoffkreisläufe. Unterschiede bestehen allerdings im Bereich der Versorgung, im speziellen in den Stufen Anreicherung, Brennelementfabrikation und allen notwendigen Zwischenlagerungsschritten sowie Transportvorgängen bis zum aktiven Einsatz der Brennelemente im Kernreaktor. Bei einem Reaktorsystem, das mit Natururan auskommt, z. B. dem Schwerwasserreaktor, entfällt das Risiko bei der Anreicherung und allen folgenden Schritten gänzlich. Je höher der Anreicherungsgrad im benötigten Spaltstoffgemisch ist, umso mehr steigert sich das Gefährdungspotential hinsichtlich eines Mißbrauchs, und zwar über alle Stationen hinweg. Am größten ist es bei einem HEU-Konzept.

Die Behauptung, daß abgebrannte Brennelemente jedes Reaktortyps sich durch ihre hohe Spaltprodukt-radioaktivität selbst in ausreichendem Maße gegen eine mißbräuchliche Verwendung des in ihnen enthaltenen strategisch nutzbaren Spaltstoffs schützen, ist mit einem Vorbehalt richtig:

Man muß die Brennelemente in absehbarer Zeit so endlagern, daß eine Rückholbarkeit kurz- und langfristig praktisch unmöglich wird. In anderen Worten: ein späterer Mißbrauch muß ausgeschlossen werden. Der Selbstschutzeffekt durch die starke Begleitstrah-

lung der Spaltprodukte nimmt als Folge des radioaktiven Zerfalls mit der Zeit ab. Es ist außerdem dafür Sorge zu tragen, daß aus den zwischengelagerten Brennelementen kein spaltbares Material vor der versiegelten Endlagerung heimlich abgezweigt und ebenso unbemerkt wiederaufgearbeitet werden kann. In der Tat wird auf diese Weise das Proliferationsrisiko auf ein Minimum reduziert.

Bei einem "Wegwerfzyklus" kommt auch die bekannte Tatsache, daß LWR/U-Kreislauf-Plutonium mit rund 70 % an spaltbarem Pu-Isotopenanteil ein waffengrädigeres Material als dasjenige mit ~ 50 % aus einem denaturierten LWR/U/Th-Kreislauf liefert, praktisch nicht zum Tragen.

Es bleibt also festzuhalten:

1. Bezüglich des Proliferationsrisikos bei einem Wegwerfzyklus besteht kein ins Gewicht fallender Unterschied zwischen dem heute etablierten LWR/U-Zyklus mit schwach angereichertem Uran und einem denaturierten LWR-Th/U-Brennstoffkreislauf. Marginale Nachteile entstehen für den denaturierten Th/U-Zyklus infolge der höheren Anreicherungsstrennarbeitsleistung und dem ggf. höheren prozentualen Spaltstoffgehalt. Zwar ist  $^{235}\text{U}$  bis zu 20 % Anreicherung waffenuntauglich, je höher jedoch der absolute Spaltstoffgehalt, desto schneller gelangt man mit Hilfe einer vorhandenen Anreicherungskapazität zu strategischem Material.
2. Vergleicht man die Alternative in wirtschaftlicher Hinsicht, so ist der Thorium Einsatz unterlegen. In einem Wegwerfzyklus beträgt die Trennarbeitsleistung rund das doppelte; entsprechend höher, d. h. um rund 25 %, liegt der Natururanbedarf.

#### 2.5.2 Geschlossener Brennstoffkreislauf mit Wiederaufarbeitung

In den vorausgehenden Ausführungen wurde bereits deutlich, daß ein Thorium Einsatz in LWR's nur bei Verfügbarkeit einer geschlossenen Brennstoffkreislauftechnologie attraktiv ist. Weiterhin wurde ersichtlich, daß bezüglich des Proliferationsrisikos beide zur Diskussion stehenden Brennstoffkreisläufe sich in etwa ebenbürtig sind, mit ganz leichten Nachteilen bei einer Verwendung

von Thorium. Im Versorgungsbereich besteht keinerlei Unterschied zwischen einem offenen, d. h. Once-through-Zyklus, und einem geschlossenen Kreislauf mit Wiederaufarbeitung, sofern man die Refabrikation zunächst außer Betracht läßt. Schließt man diese mit ein, so können sich durch das Rezyklieren von Pu bzw.  $^{233}\text{U}$  kleine Verschiebungen in der einen oder anderen Richtung ergeben.

Es bleibt nun noch die Frage zu klären, welche Unterschiede grundsätzlich bei einer Wiederaufarbeitung und Rückführung spaltbaren Plutoniums auf der einen bzw.  $^{233}\text{U}$  auf der anderen Seite bestehen. Ein denaturiertes Th/U-Mischoxid-Brennstoffkonzept stellt sicher, daß kein waffentaugliches Uran im Brennstoffkreislauf auftritt, sofern das Einsatzmaterial an Uran keinen  $^{235}\text{U}$ -Anteil über 20 % aufweist. In den abgebrannten Brennelementen liegt ein nicht waffengrädiges Isotopengemisch von  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  vor. Nachteilig ist allerdings, daß der Gehalt an spaltbarem  $^{233}\text{U} + ^{235}\text{U}$  mit jedem Zyklus abnimmt, entsprechend dem erreichbaren Konversionsfaktor. Wenn man keine zusätzlichen hochprozentigen Spaltisotope zusetzt, landet man schließlich bei einem reinen U/Pu-Zyklus. Dieses sog. Verschneiden mit hochangereichertem  $^{235}\text{U}$  oder Aufpfropfen (eng. topping) von  $^{239}\text{Pu}$  oder  $^{233}\text{U}$  schafft zwar relativ leicht Abhilfe, der Umgang mit diesen spaltbaren Isotopen bzw. auch deren Gewinnung durch Anreicherung oder Wiederaufarbeitung in speziellen Anlagen erhöht das Gesamt-Proliferationsrisiko und schmälert den Vorteil des denaturierten Konzeptes erheblich. Theoretisch überwinden ließe sich diese Beeinträchtigung durch eine Konversions- bzw. Brutrate von eins; eine nur schwer realisierbare Wunschvorstellung. Nicht völlig vermeiden läßt sich auch in einem denaturierten Th-Brennstoffkreislauf die Bildung von  $^{239}\text{Pu}$  aus dem Brutstoff  $^{238}\text{U}$ . Bei einer genaueren Analyse schmilzt der vermeintliche Vorteil auf nahezu null zusammen. Beim Versuch einer quantitativen Bewertung findet man wiederum nur geringe Unterschiede bei der Verwendung der verschiedenen Spaltisotope, angefangen mit reinem  $^{233}\text{U}$  (starke Gamma-Eigenstrahlung durch  $^{232}\text{U}$ -Spurengehalt), dann folgt fast gleichauf  $^{239}\text{Pu}$  (hohe Radiotoxizität) und endet schließlich beim hochangereicherten ( $\sim 93\%$ )  $^{235}\text{U}$ , dessen Handhabung zweifellos die meisten Probleme hinsichtlich einer Mißbrauchsgefahr in sich birgt.

Grundsätzlich bewirken bei einem Thorium Einsatz in Kernkraftwerken die gleichen bekannten technischen Maßnahmen eine Verringerung

des Proliferationsrisikos, wie sie im Abschnitt 2.3 für den heutigen LWR-U/Pu-Brennstoffkreislauf beschrieben sind, nämlich Co-Location, Co-Conversion und Co-Processing. Im Falle des  $^{233}\text{U}$  erzielt man darüber hinaus zwangsläufig eine zusätzliche Schutzwirkung durch die starke und durchdringende Eigenstrahlung, die man sonst nur über das kaum empfehlenswerte "Spiking" oder eine "Pre-Irradiation" erreichen könnte. Ob dieser Vorteil nicht insgesamt mehr Nachteile durch höheren strahlenschutztechnischen Aufwand nach sich zieht, kann zwar noch nicht endgültig, aber doch mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit mit einem Ja beantwortet werden.

Unbestreitbare Vorteile bietet die starke Gamma-Eigenstrahlung hingegen zum Zwecke einer leichteren Detektierung entwendeten Materials [20].

## 2.6 Spaltstoffflußkontrolle

Einen gewissen, wenn auch geringen Einfluß bei der Bewertung der beiden Brennstoffkreisläufe auf die Gefahren der Abzweigung und mißbräuchlichen Verwendung spaltbaren Materials für Waffenzwecke übt die Wirksamkeit der Spaltstoffflußkontrolle aus. Die ebenfalls sehr wichtige Problematik der Sicherung kerntechnischer Anlagen gegen Diebstahl und Terrorismus ist im Zusammenhang mit der hier untersuchten Fragestellung nach den eventuellen Vorzügen eines Thorium Einsatzes ohne Relevanz. Hier bestehen keinerlei erkennbare Unterschiede.

Für die Spaltstoffflußkontrolle hingegen mögen ganz leichte Vorteile für den Thorium Einsatz existieren. Ursache dafür ist die erwartete geringfügig bessere Meßgenauigkeit im Th- $^{233}\text{U}$ -System. Wegen der notwendigen höheren  $^{235}\text{U}$ -Anreicherung bei einem Thoriumkreislauf muß der Spaltstoffflußkontrolle in der Anreicherungsanlage mit besonderer Sorgfalt nachgegangen werden.

Vor einer abschließenden Beurteilung müssen aber erst noch die Spaltstoffbilanzen der Massenumläufe für beide Zyklen sorgfältig gegeneinander abgewogen werden. Es ist aber schon jetzt festzuhalten, daß Safeguards-Methoden in jedem Fall bei vergleichbarem Kostenaufwand so wirksam gestaltet werden können, daß sie den internationalen Standards entsprechen. Die bisherigen Safeguards-

Erfahrungen sind positiv. In Zukunft ist mit Verbesserungen und Weiterentwicklungen auf technischem, institutionellem und prozeduralem Gebiet in Zusammenarbeit mit den zuständigen internationalen Behörden, Mitgliedsstaaten und Anlagenbetreibern fest zu rechnen. Die verfügbaren Methoden garantieren wirkungsvolle Sicherungskontrollen bei vertretbarem Kostenaufwand.

## 2.7 Schlußfolgerungen

Mit dem Einsatz von Thorium in thermischen Reaktoren läßt sich bei einem geschlossenen Brennstoffkreislauf eine erhebliche Natururanersparnis erzielen. Verzichtet man hingegen auf eine Wiederaufarbeitung und entsorgt die Kernkraftwerke über eine Zwischenlagerung, die nach einer angemessenen Zeitspanne von 20 - 40 Jahren schließlich in eine endgültige, sog. nicht mehr rückholbare Endlagerung im tiefen geologischen Untergrund einmündet, so kann sich dieser Vorteil ins Gegenteil, d. h. einen Uranmehrverbrauch, umkehren.

Die hier in erster Linie zu untersuchende Frage, inwieweit die Verwendung von Thorium, vorzugsweise in Form denaturierter  $^{233/235}\text{U}/\text{Th}$ -Brennstoffe, ein geeignetes technisches Mittel zur Reduzierung des Proliferationsrisikos darstellt, erbrachte ein wenig ermutigendes Ergebnis, indem sich nämlich herausstellte, daß die ursprünglich in dieses Konzept gesetzten Hoffnungen unreal sind.

Das mit einem Thorium Einsatz in Leichtwasserreaktoren verbundene Gesamt-Proliferationsrisiko ist nicht geringer, als dies für den etablierten LWR-U/Pu-Kreislauf der Fall ist. Je nach Anreicherungsgrad des einzusetzenden  $^{235}\text{U}$ -Spaltstoffs zum Starten der Brennstoffzyklen sowie zur laufenden Zumischung (Topping) bei "Recycle"-Brennstoffen kann sich das Gesamtrisiko sogar geringfügig erhöhen. Ursache ist die Urananreicherungsstufe mit anschließender Handhabung des strategischen Materials. Ähnliches gilt, wenn anstelle von hochangereichertem Uran-235 Plutonium oder Uran-233 zur notwendigen Aufkonzentrierung des Gesamtspaltstoffgehaltes im rezyklierten Brennstoff eingesetzt werden soll. Hier mündet man in die Gefährdungshöhe der Plutoniumrezyklierung in Leichtwasserreaktoren im "klassischen" Sinne ein. Die aufgezeigten Unterschiede sind jedoch in jedem Fall marginal und lassen



keinerlei stichhaltige Argumentation für oder gegen eine Thorium-Brennstoffkreislauftechnologie in Leichtwasserreaktoren zu; das Ergebnis ist neutral. Das eingangs formulierte vorsichtige Ja bedarf also einer Korrektur.

Die vielfach geäußerte Meinung, ein Verzicht auf jede Wiederaufarbeitung verringere insgesamt und für alle Zeiten das Proliferationsrisiko, ist ein Trugschluß. Wie die folgende, rein illustrative Abbildung 14 zeigt, ist das Wegwerfkonzept (Once-through Cycle) zwar kurzfristig im Vorteil, über lange Zeiten hinweg betrachtet übersteigt das Risiko sogar eine Zeitlang dasjenige eines von Anfang an geschlossenen LWR-Brennstoffkreislaufkonzeptes.

Ohne Zweifel beinhaltet die für den Schnellbrüttereinsatz notwendige Pu-Technologie ein etwas höheres Gesamtproliferationsrisiko. Der HEU-Zyklus dürfte sogar noch etwas ungünstiger abschneiden. Diese rein qualitativen Behauptungen wären es sicher wert, einmal quantitativ analysiert zu werden.

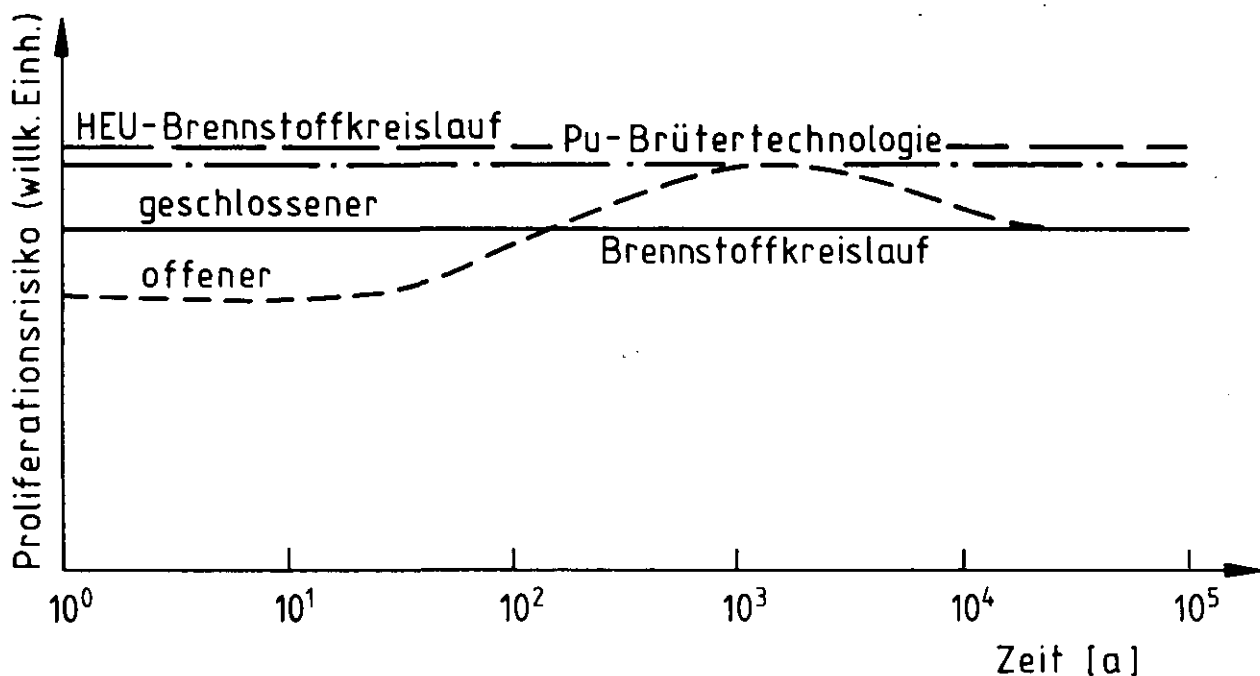


Abb. 14: Qualitativer Vergleich des Proliferationsrisikos für verschiedene Brennstoffkreislaufstrategien

LITERATUR ZU KAPITEL 2

- [1] H. Böhm, G. Keßler, P. Engelmann, H. Märkl, W. Stoll:  
Analyse möglicher Brennstoffzyklen unter den Gesichtspunkten von Proliferation, Ressourcenschonung und Entsorgung.  
Atomwirtsch./Atomtechn. 23 [1978] 347-354
- [2] P. Engelmann, U. Hansen, G. Kolb, D. Leushacke,  
E. Teuchert, H. Werner: Potential der Thorium-Nutzung  
im Hochtemperaturreaktor. Uranverbrauch und Kosten langfristiger HTR-Strategien im Vergleich zu LWR und SBR.  
JÜL-1612, ISSN 0336-0885 [1979]
- [3] E. Merz in: C. Keller und H. Möllinger "Kernbrennstoffkreislauf, Bd. I". Brennstoffkreislauf beim gasgekühlten Hochtemperaturreaktor (HTR).  
Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg [1978] 219-243
- [4] E. Merz: Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe im Lichte proliferationssicherer Brennstoffkreisläufe.  
Naturwissenschaften 65 [1978] 424-431
- [5] G. Hildenbrand: Kernenergie, Nuklearexporte und Nichtverbreitung von Kernwaffen.  
Atomwirtsch./Atomtechn. 22 [1977] 374-380
- [6] W. Straßburg: Der Nuclear Non-Proliferation Act of 1978 und die Entsorgung der deutschen Kernkraftwerke.  
Energiewirtschaftliche Tagesfragen 28 [1978] Heft 11
- [7] C.E. Till: Alternative nuclear fuel cycles..  
INKA-CONF-79-036-004, 6. Energy Technology Conf.  
Washington D.C./USA [1979] 846-850
- [8] I. Spiewak: Studies of nuclear alternative systems.  
AIF-Fuel Cycle Conf., AED-CONF-78-034-022 [1978] 23 S.

- [9] INFCE/PC/2/8. Advanced Fuel Cycle and Reactor Concepts.  
Report of Working Group 8. IAEA-Vienna [1980] 163 S.
- [10] INFCE/PC/2/9. INFCE Summary Volume.  
IAEA-Vienna [1980] 72 S.
- [11] V. Meckoni, R.J. Catlin, L.L. Bennett:  
Regional nuclear fuel cycle centres. IAEA study project.  
Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle, Salz-  
burg/Österreich, IAEA Vienna, 3 [1977] 71-96
- [12] H.W. Schleicher, B.W. Sharpe: The EURATOM safeguards  
system as a regional control system.  
Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle, Salz-  
burg/Österreich, IAEA-Vienna, 7 [1977] 431-440
- [13] C. Walske:  
Civil Nuclear power without weapons proliferation.  
AIF-Fuel Cycle Conf., New York City / USA [1978] 16 S.
- [14] W.W. Ballard Jr.:  
Coproprocessing of thermal reactor fuels.  
AIF-Fuel Cycle Conf., New York City / USA, AED-CONF-  
78-034-018 [1978] 13 S.
- [15] P. Zühlke: PUREX, Coprocessing, Civex und Co-location.  
Aktuelle Themen, herausgegeben von Kerntechnische Ge-  
sellschaft im Deutschen Atomforum e. V., KAT-5-78  
[1978] 4 S.
- [16] R. Dolzer, M. Hilf, E. Münch, B. Richter, G. Stein:  
Institutionelle Aspekte des nuklearen Brennstoff-  
kreislaufs.  
JÜL-Spez.-69 [1980] 118 S.
- [17] E. Merz: The thorium fuel cycle.  
Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle, Salz-  
burg/Österreich, IAEA-Vienna, 2 [1977] 37-53

- [18] M. Popp, C. Paterman, H.F. Wagner:  
Die wesentlichen Ergebnisse von INFCE.  
Atomwirtsch./Atomtechn. 25 [1980] 183-189
- [19] H. Roth-Seefried, P. Filß:  
Uranverbrauch thermischer Reaktorsysteme.  
Erlebungen und Befunde der INFCE-Arbeitsgruppe 8.  
Atomwirtsch./Atomtechn. 25 [1980] 143-147
- [20] C.A. Bennett:  
Current technical issues in international safeguards.  
Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle,  
Salzburg/Österreich, IAEA Vienna, 7 [1977] 457-464